

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号  
特表2002-528447  
(P2002-528447A)

(43) 公表日 平成14年9月3日(2002.9.3)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 7 D 401/04  
A 0 1 N 43/653  
C 0 7 D 401/14  
409/14

識別記号

F I  
C 0 7 D 401/04  
A 0 1 N 43/653  
C 0 7 D 401/14  
409/14

テ-マ-ト<sup>\*</sup> (参考)

4 C 0 6 3  
A 4 H 0 1 1

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 85 頁)

(21) 出願番号 特願2000-578305(P2000-578305)  
(86) (22) 出願日 平成11年10月22日(1999.10.22)  
(85) 翻訳文提出日 平成13年4月20日(2001.4.20)  
(86) 国際出願番号 P C T / U S 9 9 / 2 4 7 5 1  
(87) 国際公開番号 W O 0 0 / 2 4 7 3 5  
(87) 国際公開日 平成12年5月4日(2000.5.4)  
(31) 優先権主張番号 6 0 / 1 0 5 , 3 5 6  
(32) 優先日 平成10年10月23日(1998.10.23)  
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 ダウ・アグロサイエンス・エル・エル・シ  
—  
Dow AgroSciences L L  
C  
アメリカ合衆国 インディアナ州 46268  
インディアナポリス・ザイオンズビルロ  
ード9330  
(72) 発明者 テイスデル, フランシス・イー  
アメリカ合衆国インディアナ州46032カー  
メル・パークビューロード67  
(74) 代理人 弁理士 小田島 平吉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 殺虫性1-(置換ピリジル)-1, 2, 4-トリアゾール

(57) 【要約】

X及びYの一方が低級アルキル、ハロアルキル、低級アルケニル、低級アルキニル又はアルコキシアルキルであり; X及びYの他方が場合により置換されていることができるフェニル、ピリジル、チエニル、シクロプロピル又はトリアゾリルであり; Zが置換されているピリジルである式(1)の化合物は殺虫剤及び殺ダニ剤として有用である。該化合物の製造のための新規な合成法及び中間体、該化合物を含有する有害生物防除剤組成物ならびに該化合物を用いて昆虫及びダニを抑制する方法も提供する。

【化1】



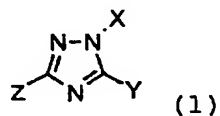
(1)

BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 式(1)

## 【化1】



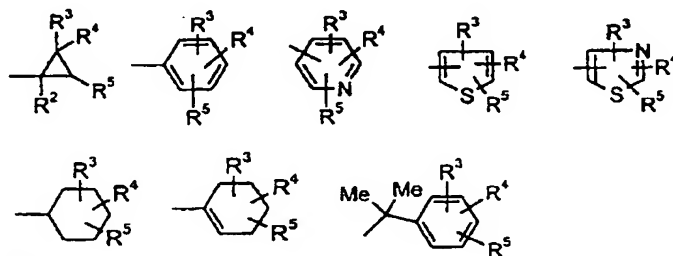
【式中、

Zは場合によりC1、F、メチル、ハロメチル、メトキシ、ハロメトキシ及びメチルチオより成る群から独立して選ばれる最高で4個の基で置換されていることができるピリジルであり；

X及びYの一方はH、低級アルキル、ハロアルキル、低級アルケニル、低級アルキニル、アルコシアルキル、フェニル又は置換フェニルであり；

X及びYの他方は

## 【化2】



から選ばれる基であり、

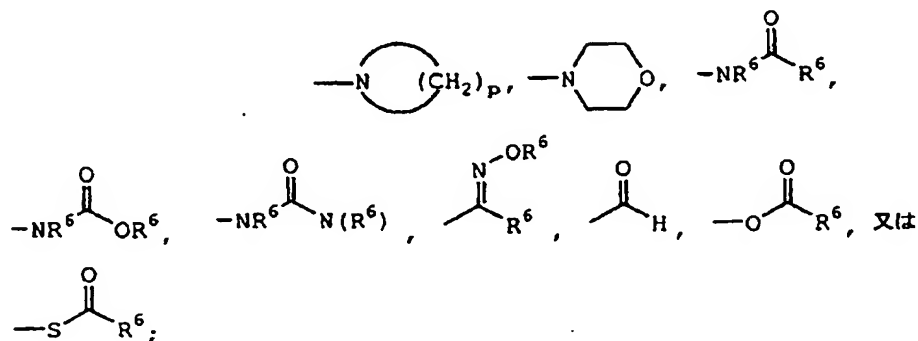
ここで

R<sup>2</sup>はハロ、低級アルキル、ハロアルキル、低級アルケニル、低級アルキニル又はアルコシアルキルであり；

R<sup>3</sup>はH、ハロ、低級アルキル、(C<sub>7</sub>-C<sub>21</sub>)直鎖状アルキル、ヒドロキシ、低級アルコキシ、ハロアルキル、ハロアルコキシ、アルコシアルキル、アルコシアルコキシ、低級アルケニル、ハロアルケニル、CN、NO<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>、CON(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>、(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)シクロアルキル、S(O)<sub>n</sub>R<sup>6</sup>、SCN、ピリジル

、ピリジルオキシ、置換ピリジル、置換ピリジルオキシ、フェノキシ、置換フェノキシ、イソオキサゾリル、置換イソオキサゾリル、ナフチル、置換ナフチル、フェニル、置換フェニル、 $-(CH_2)_nR^6$ 、 $-CH=CHR^6$ 、 $-C\equiv CR^6$ 、 $-CH_2OR^6$ 、 $-CH_2SR^6$ 、 $-CH_2NR^6R^6$ 、 $-OCH_2R^6$ 、 $-SCH_2R^6$ 、 $-NR^6CH_2R^6$ 、 $-NCH_3NH_2$ 、

【化3】



から選ばれ、

$R^4$ 及び $R^5$ は独立してH、ハロ、低級アルキル、低級アルコキシ、ハロアルキル、ハロアルコキシ、CN、 $NO_2$ 、 $CO_2R^6$ 、 $CON(R^6)_2$ 又は $S(O)_m$ アルキルであるか、あるいは

$R^4$ と $R^5$ は5もしくは6員の飽和もしくは不飽和炭素環式環を形成し、それは1もしくは2個のハロ、低級アルキル、低級アルコキシ又はハロアルキル基により置換されていることができ、

$R^6$ はH、低級アルキル、ハロアルキル、低級アルケニル、低級アルキニル、フェニル又は置換フェニルであり、

$m$ は0、1又は2であり、

$n$ は1又は2であり、

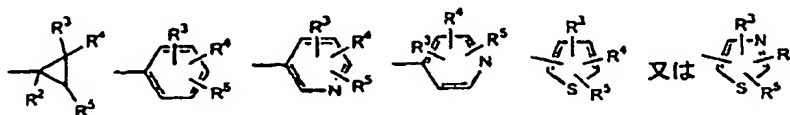
$p$ は2～6の整数である]

の化合物又は植物学的に許容され得るそれらの酸付加塩もしくはN-オキシド。

【請求項2】 Xが低級アルキル、ハロアルキル、低級アルケニル、低級アルキニル又はアルコシアルキルであり、

Yが

【化4】

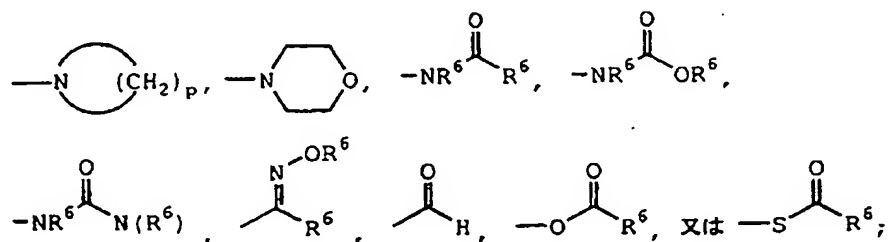


から選ばれる基であり、

ここで

$R^3$ はH、ハロ、低級アルキル、 $(C_7-C_{21})$ 直鎖状アルキル、ヒドロキシ、低級アルコキシ、ハロアルキル、ハロアルコキシ、アルコキシアルキル、アルコキシアルコキシ、低級アルケニル、ハロアルケニル、CN、 $NO_2$ 、 $CO_2R^6$ 、 $CON(R^6)_2$ 、 $(C_3-C_6)$ シクロアルキル、 $S(O)_nR^6$ 、SCN、ピリジル、置換ピリジル、イソオキサゾリル、置換イソオキサゾリル、ナフチル、置換ナフチル、フェニル、置換フェニル、 $-(CH_2)_nR^6$ 、 $-CH=CHR^6$ 、 $-C\equiv CR^6$ 、 $-CH_2OR^6$ 、 $-CH_2SR^6$ 、 $-CH_2NR^6R^6$ 、 $-OCH_2R^6$ 、 $-SCH_2R^6$ 、 $-NR^6CH_2R^6$ 、

【化5】



から選ばれ、

$R^4$ 及び $R^5$ は独立してH、ハロ、低級アルキル、低級アルコキシ、ハロアルキル、ハロアルコキシ、CN、 $CO_2R^6$ 、 $CON(R^6)_2$ 又は $S(O)_n$ アルキルであるか、あるいは

$R^4$ と $R^5$ は5もしくは6員の飽和もしくは不飽和炭素環式環を形成し、それは1もしくは2個のハロ、低級アルキル、低級アルコキシ又はハロアルキル基により

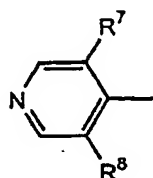
置換されていることができる

請求項1の化合物。

【請求項3】 Zが場合によりC1、F、メチル、ハロメチル、メトキシ及びハロメトキシから独立して選ばれる最高で4個の基で置換されていることができる4-ピリジル基である請求項1の化合物。

【請求項4】 Zが式

【化6】



の4-ピリジル基であり、

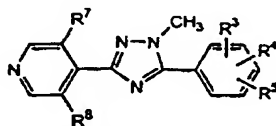
ここでR7及びR8は独立してH、C1、F、メチル、ハロメチル、メトキシ又はハロメトキシである

請求項2の化合物。

【請求項5】 R7及びR8が独立してF又はC1である請求項4の化合物。

【請求項6】 式

【化7】



【式中、

R7及びR8は独立してF又はC1であり；

R3、R4及びR5は独立してH、C1、Br、メチル、ハロメチル、メトキシ又はハロメトキシである]

を有する請求項1の化合物。

【請求項7】 3-(2,6-ジクロロ-4-ピリジル)-5-(4-クロ

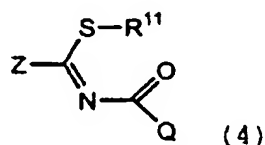
ロフェニル) - 1 - メチル [1, 2, 4] トリアゾールである請求項1の化合物

【請求項8】 植物学的に許容され得る担体と組み合わせて請求項1～7のいずれか1つの化合物を含んでなる昆虫又はダニの抑制のための組成物。

【請求項9】 抑制が望まれている場所に、昆虫—もしくはダニ—不活化量の請求項1～7のいずれか1つの化合物を適用することを含んでなる昆虫又はダニの抑制法。

【請求項10】 式

【化8】



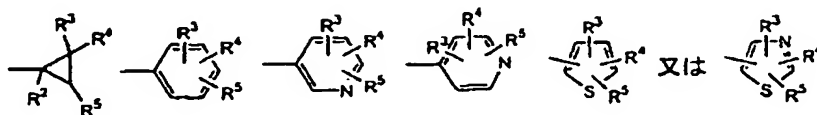
〔式中、

Zは場合によりC1、F、メチル、ハロメチル、メトキシ及びハロメトキシより成る群から独立して選ばれる最高で4個の基で置換されていることができる2-ピリジル、3-ピリジル又は4-ピリジルであり；

R<sup>11</sup>は低級アルキルであり；

Qは

【化9】



から選ばれる基であり、

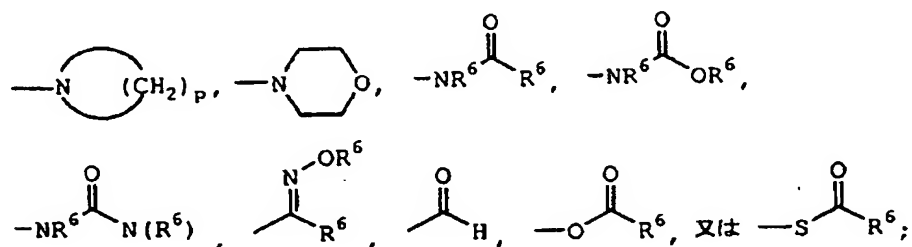
ここで

R<sup>2</sup>は低級アルキル、ハロアルキル、低級アルケニル、低級アルキニル又はアルコキシアリルであり；

R<sup>3</sup>はH、ハロ、低級アルキル、(C<sub>7</sub>-C<sub>21</sub>)直鎖状アルキル、ヒドロキシ、低

級アルコキシ、ハロアルキル、ハロアルコキシ、アルコシアルキル、アルコキシアルコキシ、低級アルケニル、ハロアルケニル、CN、NO<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>、CON(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>、(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)シクロアルキル、S(O)<sub>2</sub>R<sup>6</sup>、SCN、ピリジル、置換ピリジル、イソオキサゾリル、置換イソオキサゾリル、ナフチル、置換ナフチル、フェニル、置換フェニル、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>R<sup>6</sup>、-CH=CHR<sup>6</sup>、-C≡CR<sup>6</sup>、-CH<sub>2</sub>OR<sup>6</sup>、-CH<sub>2</sub>SR<sup>6</sup>、-CH<sub>2</sub>NR<sup>6</sup>R<sup>6</sup>、-OCH<sub>2</sub>R<sup>6</sup>、-SCH<sub>2</sub>R<sup>6</sup>、-NR<sup>6</sup>CH<sub>2</sub>R<sup>6</sup>、

【化10】



から選ばれ、

R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は独立してH、ハロ、低級アルキル、低級アルコキシ、ハロアルキル、ハロアルコキシ、CN、CO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>、CON(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>又はS(O)<sub>2</sub>アルキルであるか、あるいは

R<sup>4</sup>とR<sup>5</sup>は5もしくは6員の飽和もしくは不飽和炭素環式環を形成し、それは1もしくは2個のハロ、低級アルキル、低級アルコキシ又はハロアルキル基により置換されていることができ；

R<sup>6</sup>はH、低級アルキル、ハロアルキル、低級アルケニル、低級アルキニル、フェニル又は置換フェニルであり；

mは0、1又は2であり；

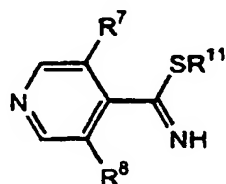
nは1又は2であり；

pは2～6の整数である]

の化合物。

【請求項11】 式

【化11】

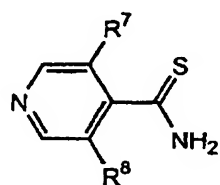


[式中、 $R^7$ 及び $R^8$ は両方ともFであるか又は両方ともC1であり、 $R^{11}$ は低級アルキルである]

の化合物又はそれらの酸付加塩。

【請求項12】 式

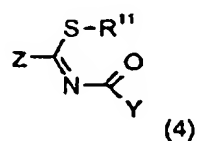
【化12】



[式中、 $R^7$ 及び $R^8$ は両方ともFであるか又は両方ともC1である]の化合物。

【請求項13】 式(4)

【化13】



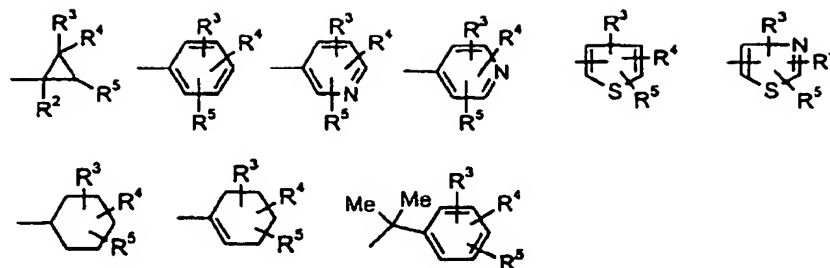
[式中、

$R^{11}$ は低級アルキルであり、

Zは場合によりC1、F、メチル、ハロメチル、メトキシ及びハロメトキシより成る群から独立して選ばれる最高で4個の基で置換されていることができるピリジルであり；

Yは

## 【化14】



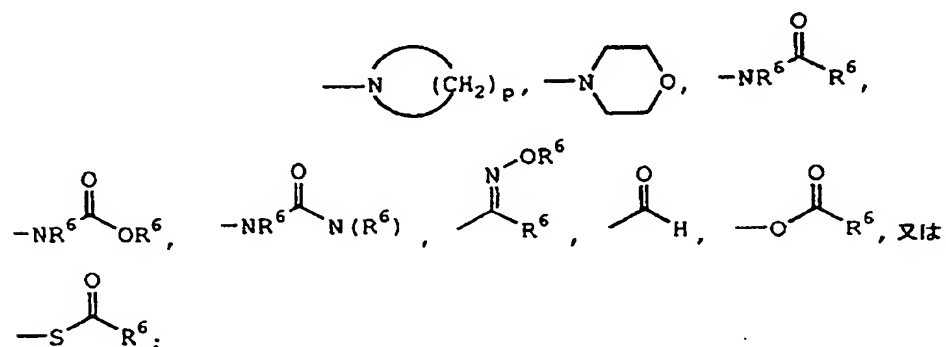
から選ばれる基であり、

ここで

$R^2$ は低級アルキル、ハロアルキル、低級アルケニル、低級アルキニル又はアルコシアルキルであり；

$R^3$ はH、ハロ、低級アルキル、 $(C_7-C_{21})$ 直鎖状アルキル、ヒドロキシ、低級アルコキシ、ハロアルキル、ハロアルコキシ、アルコシアルキル、アルコシアルコキシ、低級アルケニル、ハロアルケニル、CN、 $NO_2$ 、 $CO_2R^6$ 、 $CON(R^6)_2$ 、 $(C_3-C_6)$ シクロアルキル、 $S(O)_nR^6$ 、SCN、ピリジル、ピリジルオキシ、置換ピリジル、置換ピリジルオキシ、フェノキシ、置換フェノキシ、イソオキサゾリル、置換イソオキサゾリル、ナフチル、置換ナフチル、フェニル、置換フェニル、 $-(CH_2)_nR^6$ 、 $-CH=CHR^6$ 、 $-C\equiv CR^6$ 、 $-CH_2OR^6$ 、 $-CH_2SR^6$ 、 $-CH_2NR^6R^6$ 、 $-OCH_2R^6$ 、 $-SCH_2R^6$ 、 $-NR^6CH_2R^6$ 、 $-NCH_3NH_2$ 、

## 【化15】



から選ばれ、

$R^4$ 及び $R^5$ は独立してH、ハロ、低級アルキル、低級アルコキシ、ハロアルキル、ハロアルコキシ、CN、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{CO}_2R^6$ 、 $\text{CON}(R^6)_2$ 又は $\text{S}(\text{O})_p$ アルキルであるか、あるいは

$R^4$ と $R^5$ は5もしくは6員飽和もしくは不飽和炭素環式環を形成し、それは1もしくは2個のハロ、低級アルキル、低級アルコキシ又はハロアルキル基により置換されていることができ；

$R^6$ はH、低級アルキル、ハロアルキル、低級アルケニル、低級アルキニル、フェニル又は置換フェニルであり；

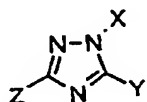
$m$ は0、1又は2であり；

$n$ は1又は2であり；

$p$ は2～6の整数である]

の化合物をメチルヒドラジンと反応させることを含んでなる式(1)

【化16】



(1)

[式中、

Z及びYは上記の通りであり、

XはH、低級アルキル、ハロアルキル、低級アルケニル、低級アルキニル、アルコキシアルキル、フェニル又は置換フェニルである]

の化合物の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

本発明は、殺虫剤 (insecticides) 及び殺ダニ剤 (acaricides) として有用な新規な化合物、該化合物の製造のための新規な合成法及び中間体、該化合物を含有する有害生物防除剤 (pesticide) 組成物、ならびに該化合物を用いて昆虫及びダニを抑制する方法を提供する。

## 【0002】

新規な殺虫剤及び殺ダニ剤に対する激しい要求がある。昆虫及びダニは現在用いられている殺虫剤及び殺ダニ剤に対する耐性を発現しつつある。節足動物の少なくとも400の種が1種もしくはそれより多い殺虫剤に対して耐性である。いくつかの比較的古い殺虫剤、例えばDDT、カルバメート類及び有機ホスフェート類に対する耐性の発現は周知である。しかし耐性はもっと新しいピレスロイド殺虫剤及び殺ダニ剤のいくつかにさえ発現した。従って新規な殺虫剤及び殺ダニ剤、そして特に新規なもしくは非定型の作用様式を有する化合物を求める要求がある。

## 【0003】

複数の3, 5-ジフェニル-1H-1, 2, 4-トリアゾール誘導体が殺ダニ活性を有するとして文献に記載されている。U. S. 5, 482, 951; JP 8092224、EP572142、JP 08283261。しかしながら、出願人の知識では、これらの化合物のいずれも商業的製品にはならなかった。ニトロフラニルトリアゾールは、L. E. Benjamin及びH. R. Snyderにより抗微生物剤 (antimicrobials) として (J. Heterocyclic Chem. 1976, 13, 1115)、及び他により抗バクテリア剤として (J. Med. Chem. 1973, 16 (4), 312-319; J. Med. Chem. 1974, 17 (7), 756-758) 記載されている。本発明はダニ及び昆虫に対して商業的レベルの活性を有する新規な化合物を提供する。

## 【0004】

本発明は、昆虫及びダニの抑制に特に有用な新規な置換ピリジルトリアゾール

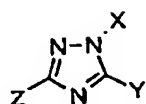
誘導体を提供する。

【0005】

さらに特定的には、本発明は殺虫的に活性な式(1)

【0006】

【化17】



(1)

【0007】

〔式中、

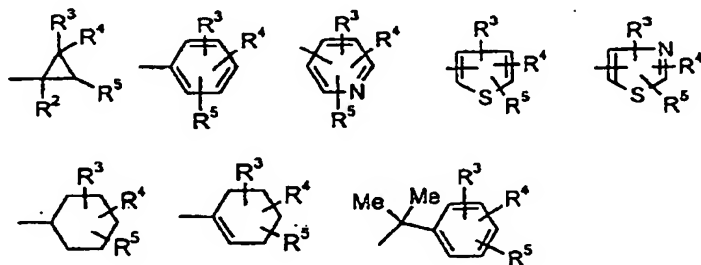
Zは場合によりC1、F、メチル、ハロメチル、メトキシ、ハロメトキシ及びメチルチオより成る群から独立して選ばれる最高で4個の基で置換されていることができるピリジルであり；

X及びYの一方はH、低級アルキル、ハロアルキル、低級アルケニル、低級アルキニル、アルコキシアルキル、フェニル又は置換フェニルであり；

X及びYの他方は

【0008】

【化18】



【0009】

から選ばれる基であり、

ここで

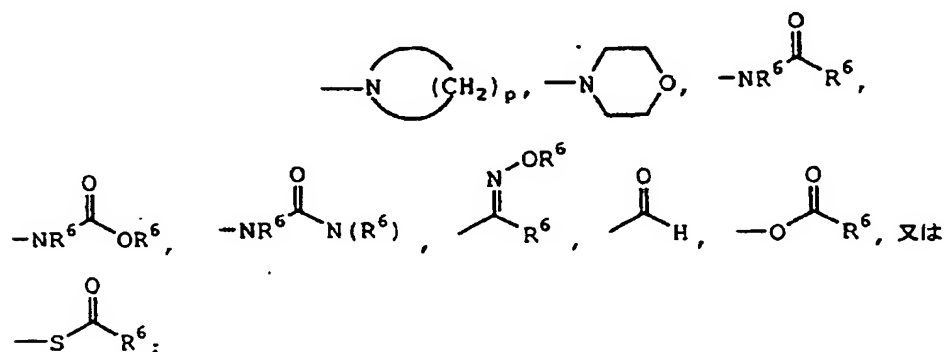
R<sup>2</sup>はハロ、低級アルキル、ハロアルキル、低級アルケニル、低級アルキニル又

はアルコキシアルキルであり；

R<sup>3</sup>はH、ハロ、低級アルキル、(C<sub>7</sub>-C<sub>21</sub>)直鎖状アルキル、ヒドロキシ、低級アルコキシ、ハロアルキル、ハロアルコキシ、アルコキシアルキル、アルコキシアルコキシ、低級アルケニル、ハロアルケニル、CN、NO<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>、CON(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>、(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)シクロアルキル、S(O)<sub>n</sub>R<sup>6</sup>、SCN、ピリジル、ピリジリオキシ、置換ピリジル、置換ピリジリオキシ、フェノキシ、置換フェノキシ、イソオキサゾリル、置換イソオキサゾリル、ナフチル、置換ナフチル、フェニル、置換フェニル、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>R<sup>6</sup>、-CH=CHR<sup>6</sup>、-C≡CR<sup>6</sup>、-CH<sub>2</sub>OR<sup>6</sup>、-CH<sub>2</sub>SR<sup>6</sup>、-CH<sub>2</sub>NR<sup>6</sup>R<sup>6</sup>、-OCH<sub>2</sub>R<sup>6</sup>、-SCH<sub>2</sub>R<sup>6</sup>、-NR<sup>6</sup>CH<sub>2</sub>R<sup>6</sup>、-NCH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>、

【0010】

【化19】



【0011】

から選ばれ、

R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は独立してH、ハロ、低級アルキル、低級アルコキシ、ハロアルキル、ハロアルコキシ、CN、NO<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>、CON(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>又はS(O)<sub>n</sub>アルキルであるか、あるいは

R<sup>4</sup>とR<sup>5</sup>は5もしくは6員の飽和もしくは不飽和炭素環式環を形成し、それは1もしくは2個のハロ、低級アルキル、低級アルコキシ又はハロアルキル基により置換されていることができ；

R<sup>6</sup>はH、低級アルキル、ハロアルキル、低級アルケニル、低級アルキニル、フ

エニル又は置換フェニルであり；

mは0、1又は2であり；

nは1又は2であり；

pは2～6の整数である]

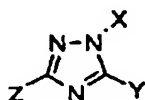
の新規な化合物又は植物学的に許容され得るそれらの酸付加塩もしくはN-オキシドを提供する。

【0012】

本優先権書類は式

【0013】

【化20】



【0014】

〔式中、

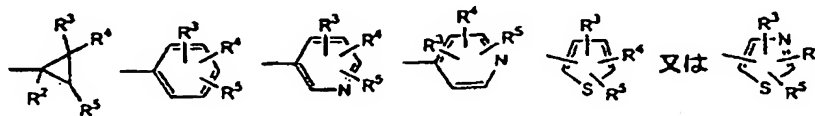
Zは場合によりC1、F、メチル、ハロメチル、メトキシ及びハロメトキシより成る群から独立して選ばれる最高で4個の基で置換されていることができる2-ピリジル、3-ピリジル又は4-ピリジルであり；

Xは低級アルキル、ハロアルキル、低級アルケニル、低級アルキニル又はアルコキシアルキルであり；

Yは

【0015】

【化21】



【0016】

から選ばれる基であり、

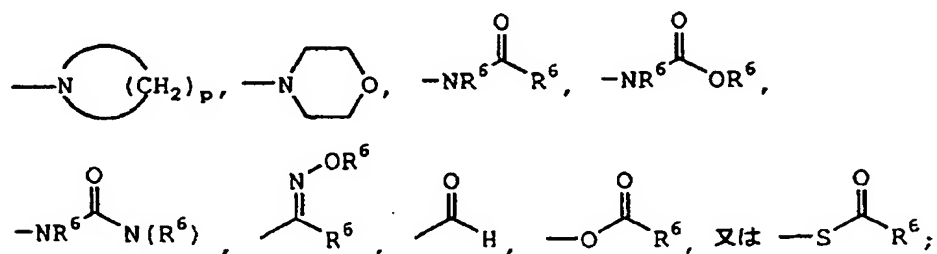
ここで

$R^2$ は低級アルキル、ハロアルキル、低級アルケニル、低級アルキニル又はアルコキシアルキルであり；

$R^3$ はH、ハロ、低級アルキル、 $(C_7-C_{21})$ 直鎖状アルキル、ヒドロキシ、低級アルコキシ、ハロアルキル、ハロアルコキシ、アルコキシアルキル、アルコキシアルコキシ、低級アルケニル、ハロアルケニル、CN、 $NO_2$ 、 $CO_2R^6$ 、 $CON(R^6)_2$ 、 $(C_3-C_6)$ シクロアルキル、 $S(O)_mR^6$ 、SCN、ピリジル、置換ピリジル、イソオキサゾリル、置換イソオキサゾリル、ナフチル、置換ナフチル、フェニル、置換フェニル、 $-(CH_2)_nR^6$ 、 $-CH=CHR^6$ 、 $-C\equiv CR^6$ 、 $-CH_2OR^6$ 、 $-CH_2SR^6$ 、 $-CH_2NR^6R^6$ 、 $-OCH_2R^6$ 、 $-SCH_2R^6$ 、 $-NR^6CH_2R^6$ 、

【0017】

【化22】



【0018】

から選ばれ、

$R^4$ 及び $R^5$ は独立してH、ハロ、低級アルキル、低級アルコキシ、ハロアルキル、ハロアルコキシ、CN、 $CO_2R^6$ 、 $CON(R^6)_2$ 又は $S(O)_m$ アルキルであるか、あるいは

$R^4$ と $R^5$ は5もしくは6員の飽和もしくは不飽和炭素環式環を形成し、それは1もしくは2個のハロ、低級アルキル、低級アルコキシ又はハロアルキル基により置換されていることができ；

$R^6$ はH、低級アルキル、ハロアルキル、低級アルケニル、低級アルキニル、フ

エニル又は置換フェニルであり；

mは0、1又は2であり；

nは1又は2であり；

pは2～6の整数である]

の化合物又は植物学的に許容され得るそれらの酸付加塩もしくはN-オキシドを記載した。

【0019】

式(1)の好ましい化合物は以下の群を含む：

(1) X及びYの一方が低級アルキル、ハロアルキル、低級アルケニル、低級アルキニル、置換フェニル又はアルコキシアリルであり；X及びYの他方が場合により置換されていることができるフェニル、ピリジル、チエニル、シクロプロピル又はチアゾリルである式(1)の化合物；

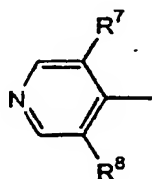
(2) Zが場合によりC1、F、メチル、ハロメチル、メチルチオ、メトキシ及びハロメトキシから独立して選ばれる最高で4個の基で置換されていることができる4-ピリジル基である式(1)の化合物。

【0020】

(3) Zが式

【0021】

【化23】



【0022】

の4-ピリジル基であり、

ここでR<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は独立してH、C1、F、メチル、ハロメチル、メトキシ又はハロメトキシである

群(2)の化合物。

【 0 0 2 3 】

(4)  $R^7$ 及び $R^8$ が独立してメチル、F又はClである群(3)の化合物。

【 0 0 2 4 】

(5)  $R^7$ 及び $R^8$ が両方ともFであるか、 $R^7$ がクロロであり且つ $R^8$ がメチルであるか、あるいは $R^7$ がフルオロであり且つ $R^8$ がメチルである群(4)の化合物。

【 0 0 2 5 】

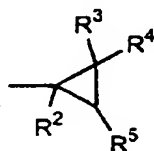
(6)  $R^7$ 及び $R^8$ が両方ともClである群(4)の化合物。

【 0 0 2 6 】

(7) Yが式

【 0 0 2 7 】

【化24】



【 0 0 2 8 】

の基であり、

ここで $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 及び $R^5$ は式(1)において定義した通りである、

式(1)の化合物及び特に上記で定義した群(1)、(2)、(3)、(4)、

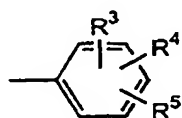
(5)又は(6)の化合物。

【 0 0 2 9 】

(8) Yが式

【 0 0 3 0 】

【化25】



【0031】

の基であり、

ここで $R^3$ 、 $R^4$ 及び $R^5$ は式(1)において定義した通りである、

式(1)の化合物及び特に上記で定義した群(1)、(2)、(3)、(4)、

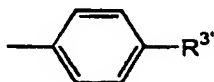
(5)又は(6)の化合物。

【0032】

(9) Yが式

【0033】

【化26】



【0034】

の基であり、

ここで $R^{3'}$ はCl、Br、 $CF_3$ 又は $NO_2$ のような電子吸引性基である、

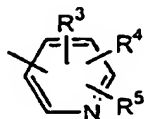
群(7)の化合物。

【0035】

(10) Yが式

【0036】

【化27】



【0037】

の基であり、

ここで $R^3$ 、 $R^4$ 及び $R^5$ は式(1)において定義した通りである、

式(1)の化合物及び特に上記で定義した群(1)、(2)、(3)、(4)、

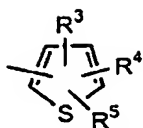
(5)又は(6)の化合物。

【 0 0 3 8 】

( 1 1 ) Yが式

【 0 0 3 9 】

【化28】



【 0 0 4 0 】

の基であり、

ここでR<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は式(1)において定義した通りである、

式(1)の化合物及び特に上記で定義した群(1)、(2)、(3)、(4)、

(5)又は(6)の化合物。

【 0 0 4 1 】

( 1 2 ) R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>が独立してH、ハロ、アルキル及びアルコキシから  
選ばれる群(11)の化合物。

【 0 0 4 2 】

( 1 3 ) R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>が独立してH、アルキル及びハロから選ばれる群 ( 1 2 ) の化合物。

【 0 0 4 3 】

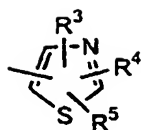
( 1 4 ) R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>が独立してH、メチル、C l 及びB r から選ばれる  
群(13)の化合物。

【 0 0 4 4 】

( 1 5 ) Yが式

【 0 0 4 5 】

【化29】



【 0 0 4 6 】

の基であり、

ここでR<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は式(1)において定義した通りである、

式(1)の化合物及び特に上記で定義した群(1)、(2)、(3)、(4)、  
(5)又は(6)の化合物。

【 0 0 4 7 】

(16) Xがメチルである式(1)又は群(1)～(15)のいずれか1つの  
化合物。

【 0 0 4 8 】

本発明は、また、式(1)の化合物の製造のための新規な方法及び中間体なら  
びに新規な組成物及び使用法を提供し、それを下記に詳細に記載する。

【 0 0 4 9 】

【発明の詳細な記述】

本明細書文書を通じて、他にことわらない限り、すべての温度は摂氏度で示し  
、すべてのパーセンテージは重量パーセンテージである。

【 0 0 5 0 】

「低級アルキル」という用語は(C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>)直鎖状炭化水素鎖ならびに(C<sub>3</sub>  
—C<sub>6</sub>)分枝鎖状及び環状炭化水素基を指す。

【 0 0 5 1 】

「低級アルケニル」及び「低級アルキニル」という用語は、それぞれ少なく  
とも1つの二重もしくは三重結合を含有する(C<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>)直鎖状炭化水素鎖及び  
(C<sub>3</sub>—C<sub>6</sub>)分枝鎖状炭化水素基を指す。

【 0 0 5 2 】

「低級アルコキシ」という用語は—O—低級アルキルを指す。

【 0 0 5 3 】

「ハロメチル」、「ハロアルキル」及び「ハロアルケニル」という用語は、1つもしくはそれより多いハロ原子で置換されたメチル、低級アルキル及び低級アルケニル基を指す。

## 【0054】

「ハロメトキシ」及び「ハロアルコキシ」という用語は、1つもしくはそれより多いハロ原子で置換されたメトキシ及び低級アルコキシ基を指す。

## 【0055】

「アルコキシアルキル」という用語は、低級アルコキシ基で置換された低級アルキル基を指す。

## 【0056】

「アルコキシアルコキシ」という用語は、低級アルコキシ基で置換された低級アルコキシ基を指す。

## 【0057】

「置換ナフチル」、「置換チエニル」、「置換ピリミジル」「置換ピラゾリル」、「置換ピリジル」及び「置換イソオキサゾリル」という用語は、ハロ、ハロ ( $C_1-C_4$ ) アルキル、CN、NO<sub>2</sub>、( $C_1-C_4$ ) アルキル、( $C_3-C_4$ ) 分枝鎖状アルキル、フェニル、( $C_1-C_4$ ) アルコキシ又はハロ ( $C_1-C_4$ ) アルコキシから独立して選ばれる1つもしくはそれより多い基で置換された環系を指す。

## 【0058】

「置換フェニル」という用語は、ハロ、( $C_1-C_{10}$ ) アルキル、分枝鎖状 ( $C_3-C_6$ ) アルキル、ハロ ( $C_1-C_7$ ) アルキル、ヒドロキシ ( $C_1-C_7$ ) アルキル、( $C_1-C_7$ ) アルコキシ、ハロ ( $C_1-C_7$ ) アルコキシ、フェノキシ、フェニル、NO<sub>2</sub>、OH、CN、( $C_1-C_4$ ) アルカノイル、ベンゾイル、( $C_1-C_4$ ) アルカノイルオキシ、( $C_1-C_4$ ) アルコキシカルボニル、フェノキシカルボニル又はベンゾイルオキシから独立して選ばれる1つもしくはそれより多い基で置換されたフェニル基を指す。

## 【0059】

「ピリジル」という用語は2-ピリジル、3-ピリジル又は4-ピリジル基を

指す。

【0060】

他にことわらなければ、基が、同定される群 ( i d e n t i f i e d c l a s s ) から選ばれる1つもしくはそれより多い置換基で置換されていることができると記載する場合、置換基はその種類から独立して選ばれ得ることが意図されている。

【0061】

### 合成

式(1)の化合物は米国特許第5,380,944及び5,284,860号(製造法1、2及び3)に記載されている方法により製造され得る。

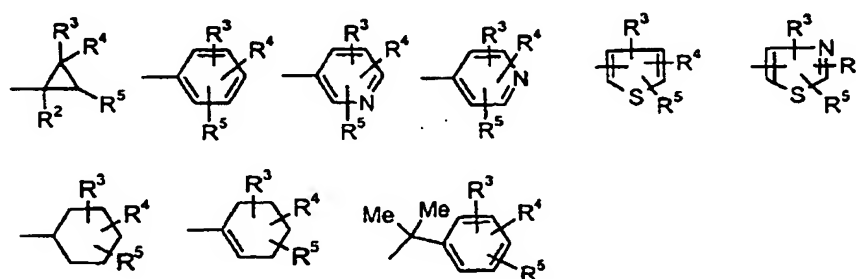
追加の方法を下記に記載する。

【0062】

XがH、低級アルキル、ハロアルキル、低級アルケニル、低級アルキニル、アルコシアルキル、フェニル又は置換フェニルであり；Yが

【0063】

【化30】



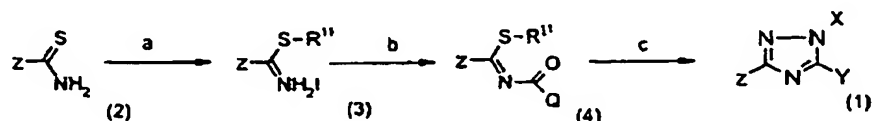
【0064】

から選ばれる基である式(1)の化合物はスキームIに示す方法により製造され得る：

【0065】

【化31】

## スキーム I



## 【0066】

式中、X、Y及びZは式(1)において定義した通りであり、R<sup>II</sup>は低級アルキル、好ましくはメチルである。

## 【0067】

スキームIで用いられる式(2)の出発材料は、還流しているピリジン中で式Z-CONH<sub>2</sub>のアミドを五硫化リンと反応させることにより製造され得る。

## 【0068】

スキームIの段階aにおいて、式(2)の化合物をアセトン中でヨウ化低級アルキル、例えばヨードメタンと反応させ、式(3)の化合物を得る。アセトンは好ましい溶媒であるが、DMF又はTHFのような他の極性非プロトン性溶媒を用いることができる。

## 【0069】

スキームIの段階bにおいて、式(3)の化合物を非反応性有機溶媒、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、ジクロロメタン又は1, 2-ジクロロエタン中で、0℃～溶媒の沸点の範囲内の温度において、式Y-COClの酸塩化物と反応させる。

## 【0070】

スキームIの段階cにおいて、式(4)のN-アシルイミダートをN-メチルヒドラジンと反応させ、式(1)の生成物を得る。反応はベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、ジクロロメタン又は1, 2-ジクロロエタン中で、0℃ないし溶媒の沸点の範囲内の温度において行われる。

## 【0071】

本発明の他の側面において、本発明は上記で定義した式(2)、(3)及び(4)の新規な中間体を提供する。

【0072】

【実施例】

## 実施例 1

S-メチルチオ-3, 5-ジクロロ-4-ピリジルイミジニウムヨーダイド

A. 3, 5-ジクロロ-4-ピリジンチオアミドの製造

【0073】

【化32】



【0074】

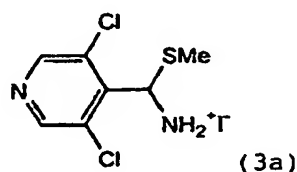
コンデンサー、機械的攪拌機が備えられた3000-mLの3つ口丸底フラスコ中に、窒素の雰囲気下において、ピリジン（1500mL）、次いで3, 5-ジクロロ-4-ピリジン-カルボキシアミド（92.9g、0.486モル）（溶解した）及び十硫化四リン（237g、0.535モル）（ほとんど溶解し、次いで明黄色の沈殿が生成し、混合物を60℃に発熱加熱した）を加えた。スラリを1時間攪拌し（温度は45℃に低下した）、次いで温度を上げ、それが100℃に達すると固体のすべてが溶解し、118℃まで加熱を続け、115℃で4時間保持した。気体が発生し始めた時に混合物を水（3750mL）中に注意深く注ぎ、水溶液の温度を約45℃に上げ、室温で2晩放置した。得られる混合物に水（6000mL）を加え、塩化メチレンで抽出し（3X2000mL）、水で洗浄し（3x1000mL）、溶媒を真空中で除去し、多くのピリジンが存在する褐色がかった黄色の液体を得た。真空ポンプを回転蒸発器に連結して残留ピリジンを除去した。残留物（褐色の固体）をジエチルエーテルを用いて摩砕し（3X1500mL）、脱色性炭素で処理し、真空中で溶媒を除去して固体を得、それはピリジンを含んでいた。黄色の固体を水中でスラリ化し（2X200mL）、60℃において真空中で乾燥し、63.2gの明黄色の固体を得た（62.8%収率）：融点186~187℃；TLC〔50/50 酢酸エチル/ヘキ

サン] は  $R_f = 0.31$  においてアミド、及び  $R_f = 0.53$  においてチオアミドを示した； $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  10.6 (s, b, 1H), 10.0 (s, b, 1H), 8.6 (s, 2H)。

B. 以下の段階は式 (3a) の S-メチルイミダートの製造を示す。

【0075】

【化33】



【0076】

磁気攪拌機が備えられた3Lの3つ口フラスコ中にアセトン (80mL) 及び 3, 5-ジクロロ-4-ピリジルチオアミド (15.87g、76.6ミリモル) を加えた。攪拌溶液にヨードメタン (10.89g、4.77mL、76.6ミリモル) を滴下した。スラリを終夜攪拌した。得られる黄色の固体を濾過を介して取り出し、エーテルで洗浄して15.23グラム (57%) の S-メチルチオ-3, 5-ジクロロ-4-ピリジルイミジニウムヨーダイドを得た：融点 158~161℃。 $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  8.8 (s, 2H), 7.8 (s b, 2H), 2.6 (s, 3H)。

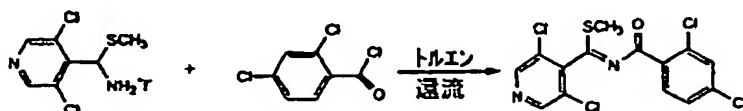
【0077】

#### 実施例2

N-(2, 4-ジクロロベンゾイル) - S-メチルチオ-3, 5-ジクロロ-4-ピリジルイミデート

【0078】

【化34】



## 【0079】

50 ml の乾燥トルエン中の塩化2, 4-ジクロロベンゾイル (0. 94 g、4. 5ミリモル) の混合物にトリエチルアミン (1. 8 g、18ミリモル) 及びS-メチルチオ-3, 5-ジクロロ-4-ピリジルイミジニウムヨード (1. 58 g、4. 5ミリモル) を加えた。混合物を室温で2時間攪拌し、次いで2時間還流した。混合物をブラインとエーテルに分配した。有機相を乾燥し (Mg SO<sub>4</sub>)、溶媒を蒸発させ、残留物をシリカゲル上で溶離剤として酢酸エチル/ヘキサン; 20: 80を用いてクロマトグラフィーにかけた。生成物の画分を集め、蒸発させ、1. 40 g (79%収率) の表題生成物を赤がかった固体として得た。再結晶は表題生成物 (1. 01 g、57%収率) を赤がかった固体として与えた。融点 104~105℃。<sup>1</sup>H NMR d 8. 51 (s, 2H), 7. 86-7. 89 (d, 1H), 7. 45 (s, 1H), 7. 28-7. 31 (m, 1H), 2. 65 (s, 3H)。C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>2</sub>SOに関する計算値: C, 42. 66; H, 2. 05; N, 7. 11; 測定値: C, 42. 47; H, 1. 96; N, 6. 93。

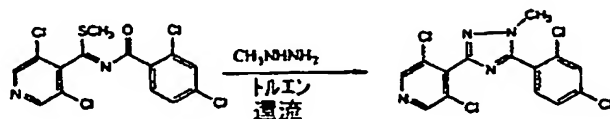
## 【0080】

## 実施例3

3-(3, 5-ジクロロ-4-ピリジル)-5-(2, 4-ジクロロベンジル)-1-メチル[1, 2, 4]トリアゾール

## 【0081】

## 【化35】



## 【0082】

20 ml のトルエン中の 0.678 g (1.72 ミリモル) の実施例 2 の N-アシル-S-メチルチオイミデート及び 0.317 g (6.88 ミリモル) のメチルヒドラジンの溶液を 4 時間還流し、次いで周囲温度で終夜攪拌した。溶媒を真空中で除去し、残留物をシリカゲル上で溶離剤として酢酸エチル/ヘキサン; 25 : 75 を用いてクロマトグラフィーにかけた。生成物の画分を集め、蒸発させ、0.31 g (48 % 収率) の表題生成物を白色の結晶として得た。融点 79 ~ 81 °C。<sup>1</sup>H NMR d 8.6 (s, 2H), 7.6 (s, 1H), 7.51-7.54 (d, 1H) 7.42-7.46 (m, 1H), 3.91 (s, 3H)。C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>4</sub> に関する計算値: C, 44.96; H, 2.16; N, 14.98; 測定値: C, 44.89; H, 2.10; N, 14.81。

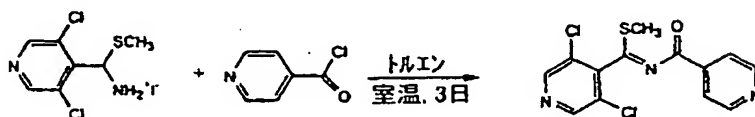
## 【0083】

## 実施例 4

N-イソニコチノイル-S-メチルチオ-3, 5-ジクロロ-4-ピリジルイミデート

## 【0084】

## 【化 36】



## 【0085】

40 mL の乾燥トルエン中の塩化イソニコチノイル (1.14 g、8.12 ミリモル) の混合物にトリエチルアミン (3.28 g、32.5 ミリモル) 及び S-メチルチオ-3, 5-ジクロロピリジルイミジニウムヨード (2.83 g、8.12 ミリモル) を加えた。混合物を室温で 72 時間攪拌した。混合物をブラインとエーテルに分配した。有機相を乾燥し (MgSO<sub>4</sub>)、溶媒を蒸発させ、残留物をシリカゲル上で溶離剤として酢酸エチル/ヘキサン; 50 : 50 を用いてクロマトグラフィーにかけた。生成物の画分を集め、蒸発させ、0.88 g

(33%収率)の表題生成物を淡褐色の固体として得た。融点 122~123℃。<sup>1</sup>H NMR d 8.79-8.81 (d, 2H), 8.52 (s, 2H), 7.82-7.84 (d, 2H), 2.69 (s, 3H); C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>SOに関する計算値: C, 47.89; H, 2.79; N, 12.88; 測定値: C, 47.74; H, 2.69; N, 12.63。

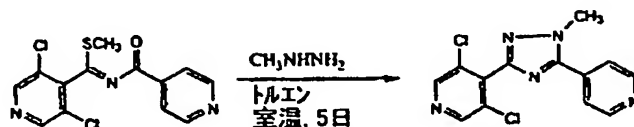
【0086】

#### 実施例5

3-(3,5-ジクロロ-4-ピリジル)-5-イソニコチニル-1-メチル  
[1,2,4]トリアゾール

【0087】

【化37】



【0088】

10mlのトルエン中の0.55g (1.69ミリモル)の実施例4のN-アシル-S-メチルチオイミデート及び0.155g (3.37ミリモル)のメチルヒドラジンの溶液を周囲温度で5日間攪拌した。溶媒を真空中で除去し、残留物をシリカゲル上で溶離剤として酢酸エチルを用いてクロマトグラフィーにかけた。生成物の画分を集め、蒸発させ、0.222g (43%収率)の表題生成物を白色の結晶として得た。融点 130~132℃。<sup>1</sup>H NMR d 8.84-8.86 (d, 2H), 8.64 (s, 2H), 7.72-7.74 (d, 2H), 4.20 (s, 3H)。C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>5</sub>に関する計算値: C, 51.00; H, 2.97; N, 22.88; 測定値: C, 50.55; H, 3.04; N, 22.08。

【0089】

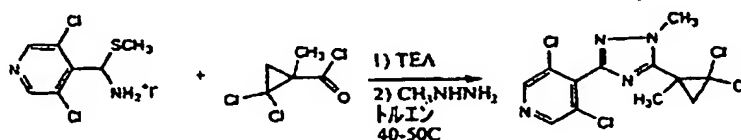
#### 実施例6

3-(3,5-ジクロロ-4-ピリジル)-5-(2,2-ジクロロ-1-

メチルシクロプロピル) - 1 - メチル [ 1, 2, 4 ] トリアゾール

【 0 0 9 0 】

【化 3 8】



【 0 0 9 1 】

15 mL の乾燥トルエン中の S - メチルチオ - 3, 5 - ジクロロピリジリイミジニウムヨーダイド (0. 585 g、1. 67 ミリモル) 及びトリエチルアミン (0. 675 g、6. 68 ミリモル) の溶液に、10 mL のトルエン中の 2, 2 - ジクロロ - 1 - メチルシクロプロパノイルクロリド (0. 337 g、1. 8 ミリモル) の溶液を加えた。混合物を 3 時間還流した。10 mL のトルエン中のメチルヒドラジン (0. 317 g、6. 88 ミリモル) の溶液を滴下し、混合物を 1 時間還流し、次いで周囲温度で終夜攪拌した。溶媒を真空中で除去し、残留物をシリカゲル上で溶離剤として酢酸エチル / ヘキサン ; 25 : 75 を用いてクロマドラフィーにかけた。生成物の画分を集め、蒸発させ、79 mg (13 % 収率) の表題生成物を黄色の固体として得た。融点 79 ~ 83℃。

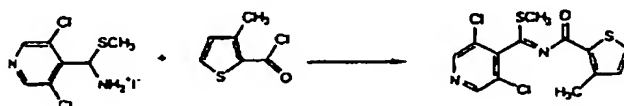
【 0 0 9 2 】

実施例 7

N - ( 3 - メチル - 2 - チエノイル ) - S - メチルチオ - 3, 5 - ジクロロ - 4 - ピリジリイミデート

【 0 0 9 3 】

【化 3 9】



【 0 0 9 4 】

N<sub>2</sub>下に、室温において、ピリジン (0.51 ml、6.3 ミリモル) を 5 ml の 1, 2-ジクロロエタ中の塩化 3-メチル-2-チオフェンカルボニル (0.48 g、3.0 ミリモル) 及び S-メチルチオ-3, 5-ジクロロピリジルイミジニウムヨーダイド (1.05 g、3.0 ミリモル) のスラリーに滴下した。室温で 60 分間攪拌した後、反応混合物を H<sub>2</sub>O (25 ml) 中に注ぎ、酢酸エチルで抽出した (3 X 25 ml)。合わせた有機抽出物を H<sub>2</sub>O (1 X 25 ml)、飽和塩化ナトリウム (1 X 25 ml) で洗浄し、無水 Mg SO<sub>4</sub> 上で乾燥し、濾過し、真空中で濃縮して 0.99 g の黄色の油を得た。これをシリカゲル上でクロマドクラフィーにかけ (MPLC)、90% ヘキサン / 10% 酢酸エチルを用いて溶離させた。主生成物の単離は 0.827 g (80% 収率) の表題化合物を淡黄色の固体として与えた：融点 99~101℃。<sup>1</sup>H NMR CDCl<sub>3</sub> d 8.51 (s, 2H), 7.45 (d, 1H), 6.94 (d, 1H), 2.64 (s, 3H), 2.49 (s, 3H)。

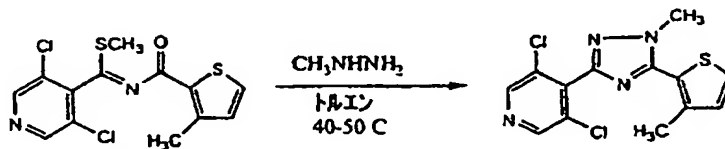
【0095】

## 実施例 8

1-メチル-3-(3, 5-ジクロロ-4-ピリジル)-5-(3-メチル-2-チエニル) [1, 2, 4] トリアゾール

【0096】

【化 40】



【0097】

N<sub>2</sub>下に、室温において、メチルヒドラジン (0.225 ml、4.2 ミリモル) を 5 ml のトルエン中の実施例 7 の N-アシル-S-メチルチオイミダート (0.725 g、2.1 ミリモル) の溶液に滴下した。室温で 24 時間攪拌した後、TLC 分析は出発材料対生成物の 2 : 1 の混合物を示した。追加の 0.2 ml のメチルヒドラジンを加え、混合物を 40℃ に温めた。5 時間後、TLC は出

発材料対生成物の1:1の混合物を示す。追加の0.2mlのメチルヒドラジンを加え、40~50℃で攪拌を24時間続け、その時点でTLC分析はすべての出発材料が消費されたことを示した。反応混合物を真空中で濃縮し、得られる黄色の油をシリカゲル上でクロマトグラフィーにかけ(MPLC)、80%ヘキサン/20%酢酸エチルを用いて溶離させた。主生成物の単離は、0.422g(65%収率)の表題化合物を淡黄色の油として与えた。<sup>1</sup>H NMR CDCl<sub>3</sub> 8.61 (s, 2H), 7.47 (d, 1H), 7.02 (d, 1H), 4.05 (s, 3H), 2.40 (s, 3H)。

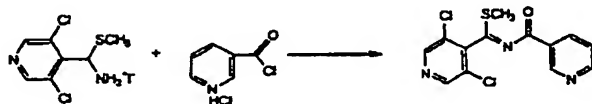
【0098】

#### 実施例9

#### N-3-ピリドイル-S-メチルチオ-3,5-ジクロロ-4- ピリジルイミデート

【0099】

【化41】



【0100】

N<sub>2</sub>下に、室温において、ピリジン(0.78ml、9.6ミリモル)を5mlの1,2-ジクロロエタン中のS-メチルチオ-3,5-ジクロロピリジルイミジニウムヨード(1.05g、3.0ミリモル)及び塩化ニコチニル塩酸塩(0.53g、3.0ミリモル)の混合物に滴下した。室温において90分の後、反応混合物をH<sub>2</sub>O(25ml)中に注ぎ、酢酸エチルで抽出した(3x25ml)。合わせた有機抽出物をH<sub>2</sub>O(1x25ml)、飽和塩化ナトリウム(1x25ml)で洗浄し、無水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>上で乾燥し、濾過し、真空中で濃縮して0.76gの褐色の油を得た。これをシリカゲル上でクロマトグラフィーにかけ(MPLC)、70%ヘキサン/30%酢酸エチルを用いて溶離させた。主生成物の単離は0.714g(73%収率)の所望の生成物を黄色の油として与

え、それはゆっくり固化した：融点 106～108℃。<sup>1</sup>H NMR CDCl<sub>3</sub> 9.27 (d, 1H), 8.78 (dd, 1H), 8.51 (s, 2H), 8.28 (m, 1H), 7.40 (m, 1H), 2.68 (s, 3H)。

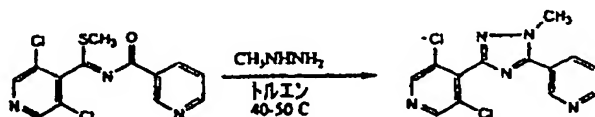
【0101】

#### 実施例10

1-メチル-3-(3,5-ジクロロ-4-ピリジル)-5-(3-ピリジル)-[1,2,4]トリアゾール

【0102】

【化42】



【0103】

N<sub>2</sub>下に、室温において、5mlのトルエン中の実施例9のN-アシル-S-メチルチオイミダート(0.606g、1.9ミリモル)の溶液にメチルヒドラジン(0.20ml、3.8ミリモル)を加えた。得られる混合物を～50℃に温めた。60～70℃で5時間攪拌した後、TLC分析は微量の出発材料が存在するのみであることを示した。反応混合物を真空中で濃縮した。残留黄色油をシリカゲル上でクロマトグラフィーにかけ(MPLC)、50%ヘキサン/50%酢酸エチルを用いて溶離させた。主生成物の単離は0.291g(50%収率)の所望の生成物を黄色の油として与えた。<sup>1</sup>H NMR CDCl<sub>3</sub> 9.05 (d, 1H), 8.80 (dd, 1H), 8.63 (s, 2H), 8.14 (m, 1H), 7.51 (m, 1H), 4.17 (s, 3H)。

【0104】

#### 実施例11

1-メチル-3-(3,5-ジクロロ-4-ピリジル)-5-(3-ピリジル-N-オキシド)-[1,2,4]トリアゾール

【0105】

## 【化43】



## 【0106】

2 ml のジクロロメタン中の実施例10のピリジン誘導体 (0.150 g、0.5 ミリモル) の溶液を、氷浴中で冷却しながら、m-クロロペルオキシ安息香酸 (0.173 g、~0.55 ミリモル、50~60%) を1度に用いて処理した。得られる混合物を徐々に室温に温めた。室温で5時間の後、TLC分析はすべての出発材料が消費されたことを示した。反応混合物をジクロロメタン (25 ml) で希釈し、2N NaOH (2 X 10 ml) 及び飽和塩化ナトリウム (1 X 10 ml) で洗浄した。有機相を無水MgSO<sub>4</sub>上で乾燥し、濾過し、真空中で濃縮して0.105 g (65%収率) の所望の生成物を明黄色の泡として得た。<sup>1</sup>H NMR CDCl<sub>3</sub> 8.63 (d, 3H), 8.35 (m, 1H), 7.70 (d, 1H), 7.47 (t, 1H), 4.18 (s, 3H)。

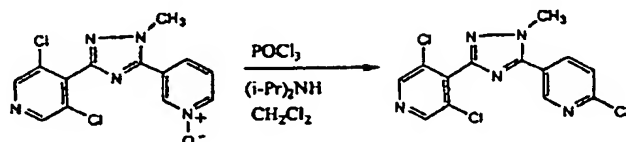
## 【0107】

## 実施例12

1-メチル-3-(3,5-ジクロロ-4-ピリジル)-5-(6-クロロ-3-ピリジル)-[1,2,4]トリアゾール

## 【0108】

## 【化44】



## 【0109】

オキシ塩化リン (48 ml、0.52 ミリモル) 及びジイソプロピルアミン (

7.3 ml、0.52ミリモル)を $N_2$ 下に、室温において、2 mlのジクロロメタン中の実施例11のピリジン-N-オキシド(83 mg、0.26ミリモル)の溶液に、シリンジを介して同時に加えた。2時間後、TLC分析はまだ存在する多くの出発材料及び2種の少量の生成物を示した。反応混合物を真空中で濃縮し、残留物を $POCl_3$ (2 ml)中に取り上げ、加熱還流した。2時間後、すべての出発材料が消費されたようであった。反応混合物を2N NaOH(10 ml)中に注意深く注ぎ、 $CH_2Cl_2$ で抽出した(3 X 10 mL)。合わせた有機抽出物を飽和塩化ナトリウムで洗浄し(1 X 10 ml)、無水 $MgSO_4$ 上で乾燥し、濾過し、真空中で濃縮して45 mgの黄色の油を得た。これをシリカゲル上でクロマトグラフィーにかけ(MPLC)、60%ヘキサン/40%酢酸エチルを用いて溶離させた。主生成物の単離は17 mg(19%収率)の所望の生成物を黄色の油として与えた。 $^1H$  NMR  $CDCl_3$  8.83 (d, 1H), 8.64 (sb, 2H), 8.11–8.14 (dd, 1H), 7.53–7.56 (d, 1H), 4.16 (s, 3H)。

【0110】

### 実施例13

#### 3-(3,5-ジクロロ-4-ピリジル-N-オキシド)-5-(4-クロロフェニル)-1-メチル[1,2,4]トリアゾール

12 mlの塩化メチレン中の0.378 g(1.12ミリモル)の3-(3,5-ジクロロ-4-ピリジル)-5-(4-クロロフェニル)-1-メチル[1,2,4]トリアゾール及び0.414 g(1.2ミリモル)のメタクロロ過安息香酸の溶液を周囲温度で3日間攪拌した。溶媒を真空中で除去し、残留物をシリカゲル上で、溶離剤として酢酸エチルを用いてクロマトグラフィーにかけた。生成物の画分を集め、蒸発させて0.33 g(83%収率)の表題生成物を黄色の固体として得た。融点 161~166℃。 $^1H$  NMR d 8.28 (s, 2H), 7.71–7.74 (d, 2H), 7.53–7.56 (d, 2H), 4.12 (s, 3H)。

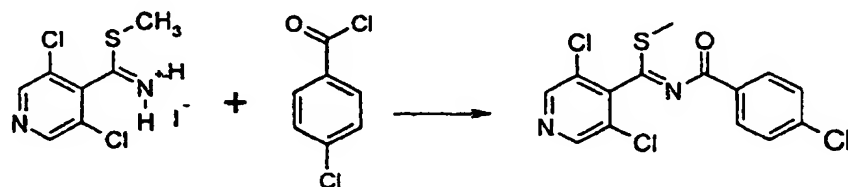
【0111】

### 実施例14

N-p-クロロベンゾイル-3,5-ジクロロピリジン-4-  
イルメチルチオイミデートの製造

【0112】

【化45】



【0113】

機械的攪拌機、温度計及びコンデンサーが備えられた1000mLの3つ口丸底フラスコ中に、窒素の雰囲気下において、メチル3,5-ジクロロピリジン-4-イルチオイミデート(63.4g、0.163モル、純度90%)、1,2-ジクロロエタン(327mL)及びピリジン(25.8g、26.3mL、0.326モル)を加えた。攪拌混合物の温度を45℃に上げ、塩化p-クロロベンゾイル(28.6g、20.8mL、0.163モル)を20分間かけて滴下した。発熱が温度を66℃に上げ、スラリをその温度で0.5時間攪拌した。スラリを室温に冷却し、濾過を介して固体を取り出し、少量の(small portion of)EDCで洗浄した。濾液に等容量の塩化メチレンを加え、それを次いで希酸(2x200mL)、飽和重炭酸ナトリウム、ブラインで洗浄し、乾燥し( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )、溶媒を真空中で除去し、67gを得た。粗製材料にシリカゲルのプラグ(670g)を通過させ、塩化メチレンを用いて溶離させ、それは最初に留まっていた極性材料のすべてを取り出し、適した画分を取ることでより非極性材料を取り出した。黄色の結晶性材料として合計で48.2g(81.8%収率)の清浄な生成物：融点 121~122℃;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.5 (s, 2H), 8.0 (d,  $J=8.7\text{Hz}$ , 2H), 7.4 (d,  $J=8.7\text{Hz}$ , 2H), 2.6 (s, 3H)。分析  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}$  に関する計算値：C, 46.75; H, 2.52; N, 7.79。測定値：C, 46.75; H, 2.51; N, 7.67。

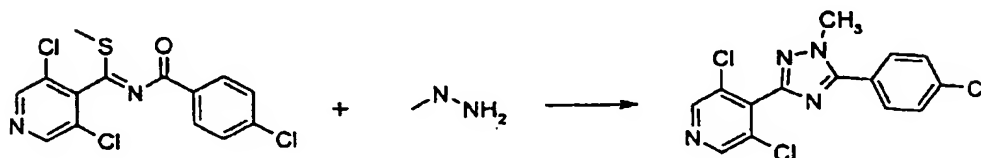
【0114】

## 実施例15

3-(3,5-ジクロロ-4-ピリジル)-5-(4-クロロベンジル)-1-メチル[1,2,4]トリアゾールの製造

【0115】

【化46】



【0116】

機械的攪拌機及びコンデンサーが備えられた2000mLの3つ口丸底フラスコ中に、窒素の雰囲気下で、トルエン(646mL)、N-p-クロロベンゾイルメチル(3,5-ジクロロピリジン-4-イル)チオイミデート(64.6g、0.179mol)及びメチルヒドラジン(41.4g、47.8mL、0.898mol)を加えた。得られる混合物を1時間還流させ、温度は92℃に上がった。溶媒を真空中で除去し、残留黄色固体を塩化メチレン(1000mL)中に溶解し、水(2x200mL)、ブライン(200mL)で洗浄し、溶媒を真空中で除去して油を得、それは放置すると結晶化した。固体を還流している無水エタノール(200mL)中に溶解し、熱溶液に表題化合物の基準試料を種品として加えた(seeded)。得られる固体を濾過を介して取り出し、真空中で70℃において乾燥して31.6g(52%収率)の表題化合物を得た：融点 142~143℃；GC分析により純度98.9%。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 8.6 (s, 2H), 7.7 (d, J=8.4Hz, 2H), 7.5 (d, J=8.4Hz, 2H), 4.1 (s, 3H)。

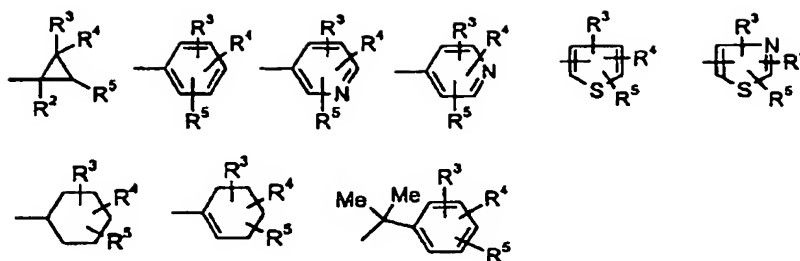
【0117】

実施例16~19は、YがH、低級アルキル、ハロアルキル、低級アルケニル、低級アルキニル、アルコシアルキル、フェニル又は置換フェニルであり；X

が

【0118】

【化47】

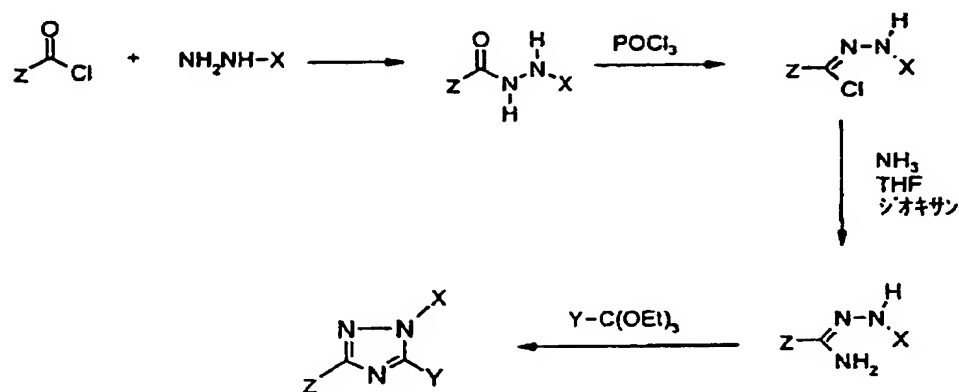


【0119】

から選ばれる基である式(1)の化合物の製造を示す。一般にそのような化合物は以下のスキームIIに従って製造される:

【0120】

【化48】



【0121】

典型的な反応条件を実施例16～19に示す。

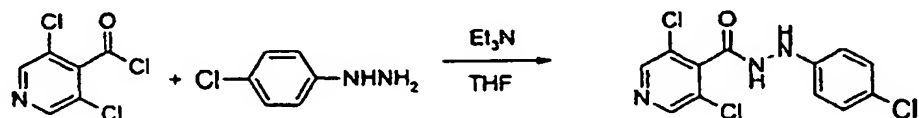
【0122】

実施例16

3, 5-ジクロロピリジン-4-カルボン酸, 4-クロロフェニルヒドラジド

【0123】

【化49】



【0124】

トリエチルアミン (1.40 mL、1.02 g、10.1 ミリモル) を THF (75 mL) 中の 4-クロロフェニルヒドラジン塩酸塩 (1.83 g、98%、10.0 ミリモル) の懸濁液に加えた。混合物を窒素下に、室温において 2.75 時間攪拌した。さらにトリエチルアミン (3.0 mL、21.6 ミリモル) を加え、続いて THF (20 mL) 中の新しく製造された塩化 3,5-ジクロロピリジン-4-カルボニル (10.0 ミリモル) の溶液を滴下した。終夜攪拌した後、反応混合物を減圧下で濃縮した。残留物を酢酸エチル (100 mL) と水 (50 mL) に分配した。層を一緒に振り、分離させた。有機相を乾燥し ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )、濃縮し、融点が 201~203.5℃ の淡褐色の固体を 3.04 g 残した。酢酸エチル/シクロヘキサン及び次いでエタノールから再結晶し、206~207.5℃ で融解する結晶を得た。

分析  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}$  に関する計算値: C, 45.53; H, 2.55; N, 13.27。

測定値: C, 45.59; H, 2.49; N, 13.15。

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  6.80–7.24 (m, 4H), 8.40–8.56 (m, 2H); IR (ヌジヨール)  $\nu_{\text{max}}$  3141, 1660  $\text{cm}^{-1}$ ; MS: m/e 315 ( $\text{M}^+$ )。

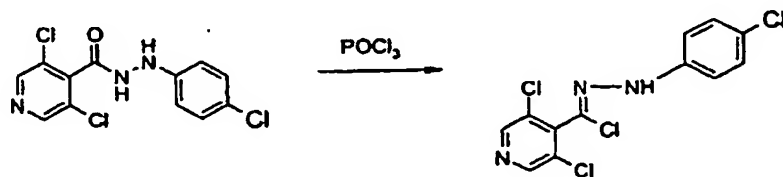
【0125】

## 実施例 17

塩化 3,5-ジクロロピリジン-4-カルボニル, 4-クロロフェニルヒドラゾン

【0126】

【化50】



【0127】

2滴のDMFを含有する3, 5-ジクロロピリジン-4-カルボン酸, 4-クロロフェニルヒドラジド (1. 50 g, 4. 74ミリモル) 及びオキシ塩化リン (10 mL) の混合物を還流において2時間攪拌した。透明な溶液を冷却し、真空中で濃縮し、得られる重質の油をそれ以上精製せずに用いた。

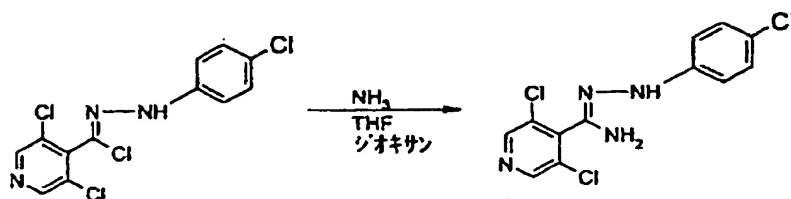
【0128】

## 実施例18

N1-(4-クロロフェニル)-3, 5-ジクロロ-4-  
ピリジルカルボキシアミドラゾン

【0129】

【化51】



【0130】

窒素下に、-50℃で攪拌されているTHF (40 mL) 中の塩化3, 5-ジクロロピリジン-4-カルボニル, 4-クロロフェニルヒドラゾンの溶液に、ジオキサン中のアンモニアの溶液 (34. 5 mL, 0. 5 M, 17. 2ミリモル) を滴下した。滴下の間に温度は0℃に上昇した。滴下が完了したら、混合物を15分間攪拌し、次いで減圧下で濃縮した。残留物をそれ以上精製せずに用いた。

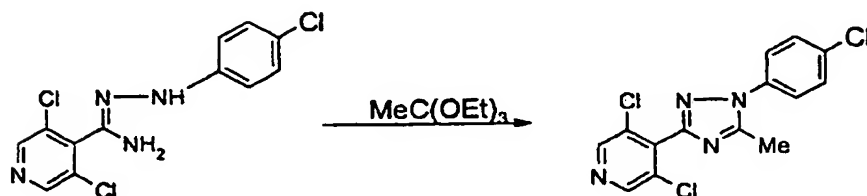
【0131】

## 実施例19

1-(4-クロロフェニル)-5-メチル-3-(3,5-ジクロロ-4-  
ピリジル)-1H-1,2,4-トリアゾール

【0132】

【化52】



【0133】

N<sup>1</sup>-(4-クロロフェニル)-3,5-ジクロロ-4-ピリジルカルボキシアミドラゾンをオルト酢酸トリエチル(15mL)中で、還流において4時間攪拌した。反応混合物を減圧下で蒸発させ、残留物をエーテルと水に分配した。層を一緒に振り、分離させ、水相をエーテルで抽出した。合わせたエーテル層を乾燥し(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、減圧下で蒸発させた。残留物をエーテルを用いて摩砕し、濾過した。濾液を濃縮するとペースト状の固体が残り、それをシリカ上でクロマトグラフィーにかけ、ヘキサン中の20%のエーテルを用いて溶離させた。2回の増量でエーテルのパーセンテージを27%に上昇させた。適した画分の蒸発は、融点が139~144℃のトリアゾールを180mg与えた。シクロヘキサンからの再結晶の後の別のロットからの試料は142~145℃で融解した。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz) δ 8.64 (s, 2H), 7.54 (m, 4H), 2.66 (s, 3H); MS: m/e 338 (M<sup>+</sup>)。

分析 C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>4</sub>に関する計算値: C, 49.51; H, 2.67; N, 16.50。

測定値: C, 49.62; H, 2.61; N, 16.39。

【0134】

式(1)の化合物の植物学的に許容され得る酸付加塩も本発明の範囲内である。例えば四フッ化ホウ素塩、塩化水素塩、臭化水素塩、ヨウ化水素塩、硫酸水素塩、又は有機酸塩を用いることができる。

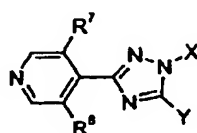
## 【0135】

以下の表1～3において同定する化合物を前記の実施例で示した方法を用いて製造し、下記に記載する方法を用いてワタアブラムシ、ナミハダニ及びタバココナジラミ (seet potato whitefly) に対して化合物を調べた。

## 【0136】

【表1】

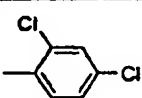
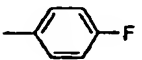
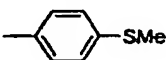
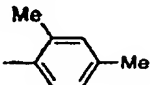
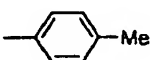
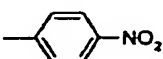
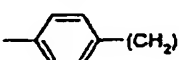

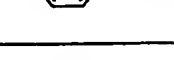
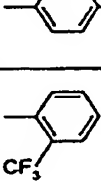
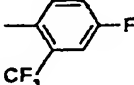
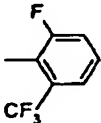
表1



化合物 番号	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	X	Y	融点 °C	CA†	TSSM‡	WF*
1	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		130-135	A	A	A
2	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	B	A	F
3	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		81-83	B	A	A
4	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		251-252	E	B	F
5	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	C	A	F
6	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		110-112	B	A	A

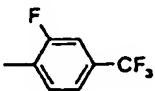
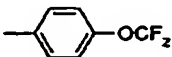
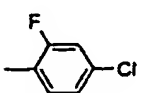
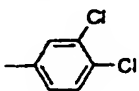
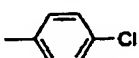
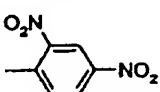
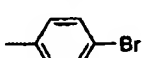


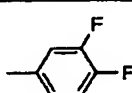
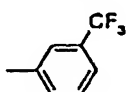
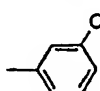
## 【0137】

【表2】

化合物 番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X	Y	融点 °C	CA <sup>†</sup>	TSSM <sup>‡</sup>	WF <sup>°</sup>
7	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		79-81	B	A	A
8	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		123-126	B	A	C
9	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	B	A	G
10	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	C	A	D
11	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	B	A	D
12	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		162-163	C	A	C
13	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	B	A	F
14	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	C	A	F
15	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	B	A	A
16	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	B	A	B
17	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	E	A	B
18	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		124-126	F	F	G

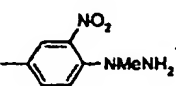


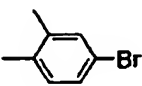
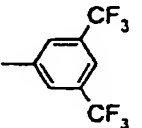
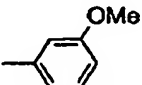
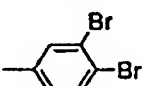
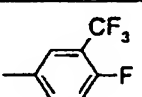
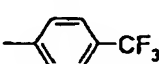
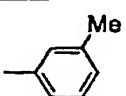
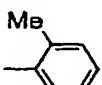
[ 0 1 3 8 ]

【表 3】

化合物 番号	R'	R''	X	Y	融点 °C	CA†	TSSM‡	WF*
19	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	B		F
20	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		70-77	A	A	B
21	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		110- 116	A	A	C
22	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	A	A	A
23	Cl	F	CH <sub>3</sub>		油	A	A	D
24	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		65-70	B	B	C
25	Cl	OMe	CH <sub>3</sub>		油	B		F
26	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	A	A	A
27	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	B	A	A
28	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	A	A	A
29	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	A	A	F
30	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	B	A	E

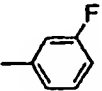
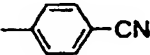
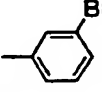
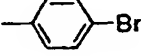
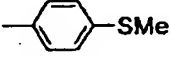
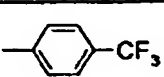
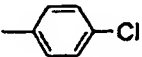
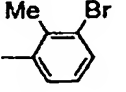

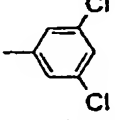
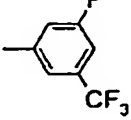
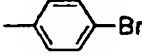
[ 0 1 3 9 ]

[表4]

化合物 番号	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	X	Y	融点 ℃	CA <sup>†</sup>	TSSM <sup>†</sup>	WF <sup>°</sup>
31	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	F	D	G
32	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	C	A	F
33	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	B	A	A
34	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		97- 100	A	A	F
35	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		95-97	C	F	F
36	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	B	A	F
37	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	A	A	F
38	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	A	A	F
39	Cl	Cl	H		194- 197	G	A	F
40	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	B	G	F
41	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	A	G	F

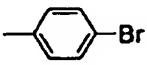
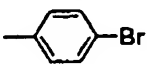
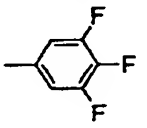
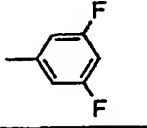
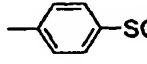
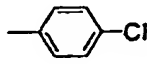
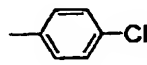

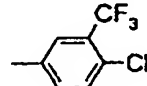
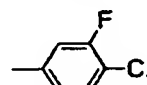
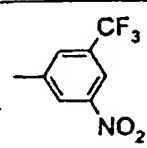
【 0 1 4 0 】

【表5】

化合物 番号	R'	R <sup>a</sup>	X	Y	融点 °C	CA <sup>†</sup>	TSSM <sup>‡</sup>	WF <sup>°</sup>
42	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	A	G	F
43	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	D	A	E
44	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	A	A	F
45	Cl	SMe	CH <sub>3</sub>		126- 128	B	B	F
46	Cl	SMe	CH <sub>3</sub>		油	A		E
47	Cl	SMe	CH <sub>3</sub>		油	C	F	E
48	Cl	H	CH <sub>3</sub>		117- 120	B	G	C
49	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		67-70	A	A	B
50	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	B	A	F
51	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		110- 113	B	A	C
52	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	B	A	F
53	Cl	Cl	Et		123- 125	B	A	F

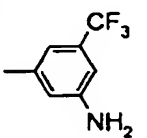
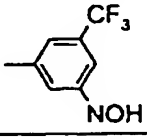
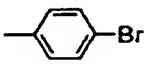
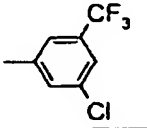
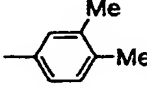
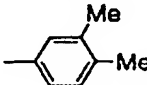
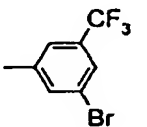
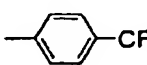
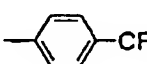
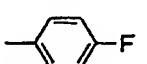
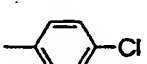
[ 0 1 4 1 ]

【表 6】

化合物 番号	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	X	Y	融点 °C	CA†	TSSM†	WF*
54	Cl	Cl	H		183- 185	G	G	F
55	Cl	Cl	n-ヘキシル		油	F	C	F
56	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	B	A	E
57	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	B	A	E
58	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	A	A	D
59	SMc	SMc	CH <sub>3</sub>		134- 137	F	F	F
60	Cl	SOMc	CH <sub>3</sub>		182- 183	F	A	F
61	Cl	Me	CH <sub>3</sub>		油	A	A	F
62	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	B	A	F
63	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	A	A	F
64	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		113- 118	F	G	F


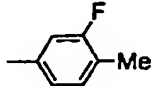
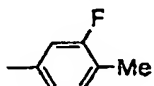
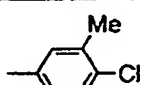
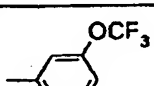
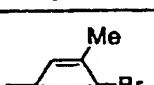
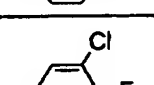
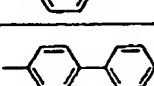
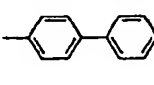
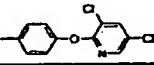
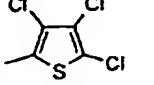
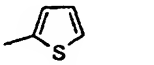
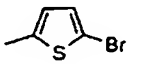
【 0 1 4 2 】

【表7】

化合物 番号	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	X	Y	融点 °C	CA†	TSSM†	WF*
65	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		201- 203	F	G	F
66	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		184- 186	F	E	F
67	Cl	Cl	シクロヘキシル		137- 139	F	G	F
68	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		103- 106	B	F	B
69	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		83-85	E	A	F
70	Cl	Cl	H		236- 238	F	F	F
71	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		120- 122	A	F	A
72	F	F	CH <sub>3</sub>		82-85	B		E
73	Cl	F	CH <sub>3</sub>		油	A	A	F
74	F	F	CH <sub>3</sub>		114- 115	B	A	B
75	F	F	CH <sub>3</sub>			A		F


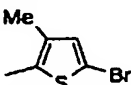
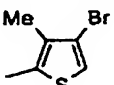
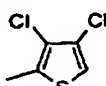
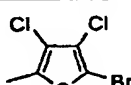


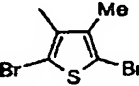
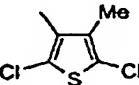
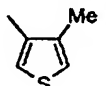

[ 0 1 4 3 ]

【表 8】

化合物 番号	R'	R <sup>a</sup>	X	Y	融点 °C	CA†	TSSM‡	WF*
76	Cl	F	CH <sub>3</sub>		74-75	A		D
77	Cl	Cl	H		油	G	B	F
78	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	A	A	F
79	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		111- 114	A	A	F
80	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	A	A	A
81	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	A	A	F
82	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	B	A	A
83	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		166- 168	A	A	F
84	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		101- 104	C	A	G
85	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	B	B	G
86	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		135- 137	C	A	F
87	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	C	A	F
88	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		143- 148	A	A	B

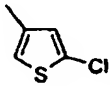
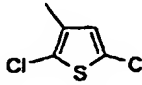
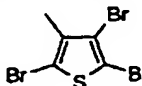
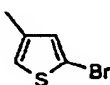
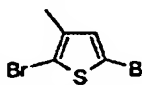
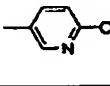
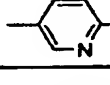
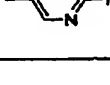
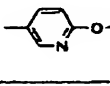
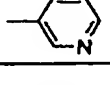
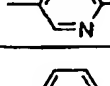
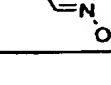
【 0 1 4 4 】

【表 9】

化合物 番号	R'	R'	X	Y	融点 ℃	CA†	TSSM†	WF*
89	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	E	A	F
90	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	D	A	F
91	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		114- 115	C	A	F
92	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		101- 102	D	A	F
93	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	A	A	F
94	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		120- 121	F	G	F
95	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		115- 120	C	A	F
96	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	C		
97	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	E		
98	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		100- 102	E	A	F
99	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	B	A	F

【0145】

【表10】

化合物 番号	R'	R <sup>a</sup>	X	Y	融点 ℃	CA†	TSSM‡	WF°
100	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	B		B
101	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	C	A	F
102	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	F	A	F
103	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	A	A	F
104	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	D	F	F
105	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	B	A	F
106	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	B	A	F
107	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	F	G	G
108	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	C	A	G
109	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		106- 116	D	A	G
110	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>			A	A	D
111	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>			D	E	F

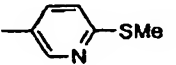
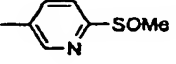
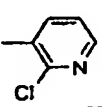
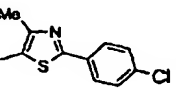
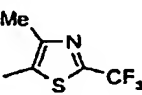
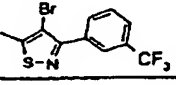
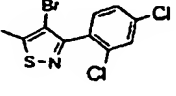
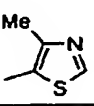

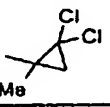
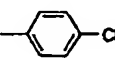
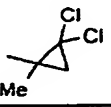
【 0 1 4 6 】

【表 1 1】

化合物 番号	R'	R <sup>a</sup>	X	Y	融点 °C	CA†	TSSM†	WF*
112	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		162- 164.	B	E	E
113	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		130- 132	C	A	F
114	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		106- 107	A	A	F
115	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		140- 144	A	A	F
116	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		117- 120	A	A	F
117	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	A	A	E
118	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	B	A	F
119	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		129- 135	B	A	F
120	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		126- 128	F	A	F
121	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		121- 123		B	F
122	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		183- 186	F	G	G
123	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	G	A	F

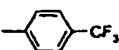
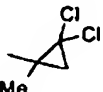

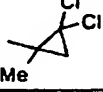
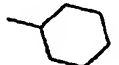
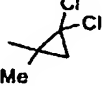

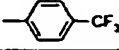
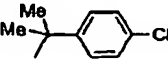
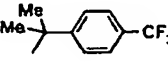
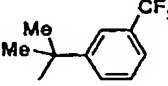
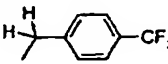
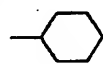
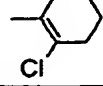
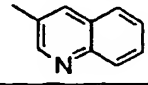
【 0 1 4 7 】

【表 1 2】

化合物 番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X	Y	融点 °C	CA <sup>†</sup>	TSSM <sup>‡</sup>	WF <sup>°</sup>
124	Cl	Cl	H		198- 200	G		F
125	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	F		E
126	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	B	A	B
127	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		185- 187	F	A	F
128	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		136- 138	A	A	F
129	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		56-59	A	A	F
130	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		127- 129	B	D	F
131	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		143- 145	B	A	F
132	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		82-84	F	F	F
133	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		79-83	E	A	A
134	Cl	Cl			117- 119	G	A	F

【 0 1 4 8 】

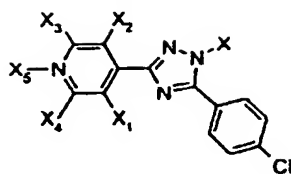
【表 1 3】

化合物 番号	R'	R <sup>a</sup>	X	Y	熔点 °C	CA <sup>†</sup>	TSSM <sup>‡</sup>	WF <sup>*</sup>
135	Cl	Cl			158- 160	F	A	F
136	Cl	Cl			138- 148	G	B	D
137	Cl	Cl			139- 142	F	G	F
138	Cl	Cl		Me	144- 146	B	A	A
139	Cl	Cl		Me	油	C	A	A
140	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	F	A	F
141	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		96- 101	D	A	E
142	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		98 1/2- 100	F	A	F
143	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	B		F
144	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		油	C	A	F
145	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		117- 121	E	A	D
146	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		160- 164	B	A	E

【 0 1 4 9 】

【表 1 4】

表2

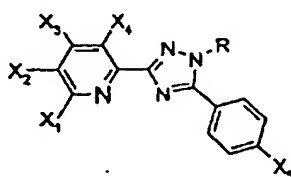


化合物 番号	X1	X2	X3	X4	X5	X	融点	CA†	TSSM‡	WF*
148	Cl	Cl	Cl	Cl		Me	129-134	F		
149	Cl	Cl	H	H	O	Me	161-166	A	A	D
150	F	F	F	F		Me	油	F	G	F
151	Cl	Cl	H	H	O	Me	151-153	A	A	A
152	Cl	Cl	H	H	O	Me	169-173			B
153	Cl	H	Cl	H		Me	133-134	B	G	F
154	Cl	H	F	F		Me	油	D	G	D

【 0 1 5 0 】

【表 1 5】

表3

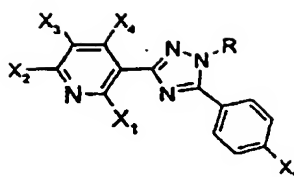


化合物 番号	X1	X2	X3	X4	X5	R	融点	CA†	TSSM‡	WF*
155	F	F	F	F	Cl	Me	154-156	G		
156	Cl	H	H	Cl	Cl	Me	98-102	G	F	
157	H	H	H	Cl	Cl	Me	油	B	F	G
158	H	Cl	H	Cl	Cl	Me	105-107	F	G	F
159	H	H	H	Cl	Me	Me	113-117	F		F
160	H	H	H	Cl	CF3	Me	oil	B	A	G

【 0 1 5 1 】

【表 1 6】

表4



化合物 番号	X1	X2	X3	X4	X5	R	融点	CA†	TSSM‡	WF*
161	Cl	H	H	H	Cl	Me	176-177	F		
162	Cl	H	H	Cl	Cl	Me	油	A	G	
163	Cl	Cl	H	CF3	Cl	Me	124-126	G	G	F

【 0 1 5 2 】

CA † はワタアブラムシに対する 5 0 p p m における活性を指し、

T S S M ‡ はナミハダニに対する 1 0 0 p p m における活性を指し、そして

それぞれの場合に等級評価の尺度は以下の通りである。

【 0 1 5 3 】

【表 1 7】

% 抑制	等級評価
91-100	A
81-90	B
71-80	C
61-70	D
51-60	E
51未満	F
不活性	G

【 0 1 5 4 】

殺虫剤及び殺ダニ剤 (Miticide) 利用性

式(1)の化合物は動物及び植物における有害生物の抑制に適している。そのような有害生物は主に節足動物科、例えば特に鱗翅類(Lepidoptera)、甲虫類(Coleoptera)、同翅類(Hemiptera)、異翅類(Heteroptera)、双翅類(Diptera)、アザミウマ類(Thysanoptera)、直翅類(Orthoptera)、シラミ類(Anoplura)、ノミ類(Siphonaptera)、ハジラミ類(Mallophaga)、シミ類(Thysanura)、シロアリ類(Isoptera)、チャタテムシ類(Psocoptera)又は膜翅類(Hymenoptera)の目の昆虫ならびにダニ類(Acarina)の目のクモ形類(Arachnids)、例えばダニ(mites)、アブラムシ及びダニ(ticks)に属する。

#### 【0155】

従って、本発明は、また、昆虫、ダニ又はアブラムシを抑制するための方法にも関し、それは昆虫もしくはダニの場所に昆虫もしくはダニ抑制量の式(1)の化合物を適用することを含んでなる。

#### 【0156】

該化合物は昆虫及びダニの個体群を減少させるのに有用であり、昆虫又はダニの個体群を抑制する方法において有用であり、その方法は、有効な昆虫もしくはダニ不活化量の式(1)の化合物を昆虫もしくはダニの場所に適用することを含んでなる。昆虫又はダニの「場所」は、昆虫又はダニが生きているか又はそれらの卵が存在する環境を指すために本明細書で用いられる用語であり、それらを取り囲む空気、それらが食べる食物又はそれらが接触する物体を含む。例えば、植物摂取性昆虫又はダニは、昆虫又はダニが食べる植物の部分、特に葉に活性化合物を適用することにより抑制され得る。編織布、紙、保存穀類又は種子に活性化合物を適用することにより、そのような物質を保護するためにも化合物が有用であり得ることが意図されている。「昆虫又はダニの抑制」という用語は、生きている昆虫又はダニの数の減少あるいは生存可能な昆虫又はダニの卵の数の減少を指す。化合物により達成される減少の程度は、もちろん化合物の適用率、用いられる特定の化合物及び標的の昆虫又はダニの種に依存する。少なくとも不

活化量が用いられねばならない。「昆虫-不活化量」及び「ダニ-不活化量」という用語は、処理された昆虫又はダニの個体群における測定可能な減少を引き起こすのに十分な量を記述するために用いられる。一般に約1～約1000ppmの活性化化合物の範囲内の量が用いられる。

#### 【0157】

好ましい態様において、本発明はダニ又はアブラムシを抑制するための方法に関し、それは有効なダニ-もしくはアブラムシ-不活化量の式(1)の化合物を植物に適用することを含んでなる。

#### ワタアブラムシ (アフィス・ゴシピイ (Aphis gossypii)) に関する殺虫試験

噴霧溶液を調製するために、1mgの各試験化合物を1mLの90:10 アセトン:エタノール溶媒中に溶解した。この1mLの薬品溶液 (chemical solution) を0.05%のTween 20界面活性剤を含有する19mLの水に加え、50ppmの噴霧溶液を調製した。

#### 【0158】

噴霧溶液の適用から16～20時間前、カボチャ (squash) の子葉にワタアブラムシ (すべての生活段階) をたからせた。たかられたそれぞれのカボチャ子葉の両面の上に、掃引動作を用いて流れ落ちるまで溶液を噴霧した (各面0.5mL X 2)。植物を空気乾燥させ、26℃及び40%RHにおいて制御された室内で3日間保持し、その時点の後に試験を採点した。採点は、解剖顕微鏡 (dissecting microscope) を用いる実際のカウント及び未処理チェック (untreated check) への試験カウントの比較によった。結果を、未処理に対する個体群減少に基づくパーセント抑制として表1～3に示す。

#### ナミハダニ (テトラニクス・ウルチカエ (Tetranychus urticae)) に関する殺虫試験

殺卵剤 (ovicide) 法:

10匹の成熟した雌のナミハダニをワタの葉の2.2cmの葉の円板 (leaf discs) の8つの上に置き、24時間かけて産卵させ、その後除去した

。葉の円板に手動シリンジを用いて100ppmの試験溶液を噴霧し、次いで乾燥させ、16個の円板を負の標準として未処理で残した。円板を寒天基質の上に置き、24℃及び90%相対湿度において6日間保持した。処理された円板上の孵化した幼虫の数及び未処理の円板の上の数に基づくパーセント抑制を表1～2に報告する。

実験室条件下におけるタバココナジラミ（ベミシア・タバシア（*Bemisia tabacica*））に関する試験化合物の評価

4mlの90:10 アセトン:エタノール溶媒混合物を試料化合物を含有するバイアルに加えることにより、4mgの各試験化合物を溶解した。この溶液を0.05%のTween 20界面活性剤を含有する16mlの水に加え、20mlの200ppm噴霧溶液を調製した。

【0159】

温室内で栽培された5週令のワタの木から、直径が5cmより大きい2つの最上の真葉（true leaves）を残してすべての葉を剥いだ。次いでこれらの植物をコナジラミの実験室コロニー中に、コロニーの雌による産卵のために2日間置いた。次いで加圧空気を用いてすべてのコナジラミを試験植物から除去した。次いで中空コーンノズル（hollow cone nozzle）が取り付けられた手持ち（hand-held）シリンジを用いて噴霧溶液を試験植物に適用した。1mLの噴霧溶液をそれぞれの葉の上部及び下部に、植物当たり合計で4mL適用した。各試験化合物の4回の反復は合計で16mLの噴霧溶液を使用した。植物を空気乾燥し、次いで保持室（holding chamber）（28℃及び60%RH）内に13日間置いた。照明された拡大鏡下で、葉当たりの大きな若虫（第3～第4令）の数をカウントすることにより化合物の有効性を評価した。

【0160】

溶液ーのみ（試験化合物なし）が噴霧された植物に比較された、大きな若虫の減少に基づく試験化合物のパーセント抑制を表1～3に報告する。

【0161】

本発明の化合物は、以下の方法で調べた時に、ミカンハダニ（citrus

red mite) に対する予想され得ぬ優れた活性を示し、ダニに対する独特の雌不妊化活性も示した：

ミカンハダニ殺卵剤：

10匹の成熟した雌のミカンハダニ、パノニクス・シツリ (Panonychus citri) を、寒天基質上に保持されたオレンジの葉の2 cmの葉の円板の6つの上に置いた。それらを24時間かけて産卵させ、次いで吸引により除去した。葉の円板にTN-3ノズルを用いる手動のシリンジを用い、ちょうど濡れるまで (just to wetting) 試験溶液を噴霧し、次いで乾燥させた。12個の円板を負の標準として水で処理した。円板を寒天基質上に保持し、27℃及び90%相対湿度に6日間保った。処理された円板上の孵化した幼虫の数を水のみで処理された円板上の数と比較することにより、殺卵活性を算出した。

ナミハダニ雌不妊化：

成熟した雌のナミハダニ、テトラニクス・ウルチカエに適した試験溶液を用いて流れ落ちるまで噴霧し、乾燥させた。10匹の処理された雌をインゲンマメの25個の未処理の2 cmの葉の円板のそれぞれの上に置いた。これらのダニを選ばれた時間間隔の間、産卵させ、次いで新しい未処理の葉の円板上に移した。この転移は通常24、48、72及び144時間に行われた。未処理の雌のダニがたかった25個の円板を負の標準として保持した。円板を27℃及び90%相対湿度に6日間保った。処理された植物にいくつかの時間間隔を経て雌のダニをたからせることにより、時間を経て残留試験を検定した。雌のダニを処理された植物に16時間暴露し、次いで上記の通りに未処理の円板に移した。未処理の雌に対して処理された雌が産んだ卵から孵化した幼虫の数を比較することにより、殺卵活性を算出した。

【0162】

本発明の化合物はメクラカメムシ科 (Lygus)、ナガカメムシ (milk weed bug)、ウンカ科 (plant hoppers) 及びオオタバコガ (tobacco bud worm) に対して活性を示した。

【0163】

式(1)の化合物は、葉に適用される場合にダニ、アブラムシ及び昆虫に対して有効である他に、浸透活性(systemic activity)を有する。従って本発明の他の側面は、有効量の式(1)の化合物を用いて植物の種子を植える前にそれ进行处理すること、植物の種子が植えられるべき土壌进行处理すること、あるいは植物が植えられた後にその根における土壌进行处理することを含む、植物を昆虫から保護する方法である。

【0164】

#### 組成物

本発明の化合物は組成物の形態で適用され、それは本発明の重要な実施態様であり、それは本発明の化合物及び植物学的に許容され得る不活性担体を含む。組成物は、適用のために水中に分散される濃厚調剤であるか、又はさらなる処理なしで適用される微粉末もしくは顆粒状調剤である。組成物は農芸化学の技術分野において通常の方法及び配合(formulae)に従って調製されるが、それは本発明の化合物がその中に存在する故に新規であり、重要である。しかしながら、農芸化学者がいずれの所望の組成物も容易に調製できることを確実にするために、組成物の調製をいくらか記載する。

【0165】

化合物が適用される時の分散液は、最も多くの場合、化合物の濃厚調剤から調製される水性懸濁液又はエマルションである。そのような水溶性、水-懸濁可能又は乳化可能調剤は、通常は水和性粉剤として既知の固体、あるいは通常は乳化可能濃厚液もしくは水性懸濁剤として既知の液体である。圧縮して水分散可能な顆粒剤を形成することができる水和性粉剤は、活性化合物、不活性担体及び界面活性剤の緊密な混合物を含む。活性化合物の濃度は通常約10重量%～約90重量%である。不活性担体は通常アタパルジャイトクレイ、モントモリロナイトクレイ、ケイソウ土又は精製されたケイ酸塩の中から選ばれる。水和性粉剤の約0.5%～約10%を構成する有効な界面活性剤は、スルホン化リグニン、縮合ナフタレンスルホネート、ナフタレンスルホネート、アルキルベンゼンスルホネート、アルキルサルフェート及び非イオン性界面活性剤、例えばアルキルフェノールのエチレンオキシド付加物の中から見いだされる。

## 【0166】

化合物の乳化可能濃厚液は、水混和性溶媒又は水-非混和性有機溶媒と乳化剤の混合物である不活性担体中に溶解された簡便な濃度の化合物、例えば約10%～約50%に等しい、液体のリットル当たり約50～約500グラムの化合物を含む。有用な有機溶媒には芳香族化合物、特にキシレン及び石油留分、特に石油の高沸点ナフタレン及びオレフィン部分、例えば重質芳香族ナフサが含まれる。他の有機溶媒、例えばロジン誘導体を含むテルペン性溶媒、シクロヘキサノンのような脂肪族ケトン類及び2-エトキシエタノールのような複合アルコールを用いることもできる。乳化可能濃厚液のための適した乳化剤は、上記のもののような通常の非イオン性界面活性剤から選ばれる。

## 【0167】

水性懸濁剤は、約5重量%～約50重量%の範囲内の濃度で水性ビヒクル中に分散された水-不溶性の本発明の化合物の懸濁液を含む。懸濁液は、化合物を微粉碎し、それを水及び上記で議論したと同じ型から選ばれる界面活性剤を含むビヒクル中に激しく混合することにより調製される。水性ビヒクルの密度及び粘度を向上させるために、無機塩及び合成もしくは天然のガムのような不活性成分を加えることもできる。水性混合物を調製し、サンドミル、ボールミル又はピストン-型ホモジナイザーのような道具でそれを均質化することにより、化合物を同時に粉碎及び混合するのが多くの場合に最も有効である。

## 【0168】

顆粒状組成物として化合物を適用することもでき、それは土壌への適用のために特に有用である。顆粒状組成物は通常、全体的に、又は大部分がクレイ又は類似の安価な物質からなる不活性担体中に分散された約0.5重量%～約10重量%の化合物を含有する。そのような組成物は通常、適した溶媒中に化合物を溶解し、約0.5～3mmの範囲内の適した粒度に予備-成形された顆粒状担体にそれを適用することにより調製される。担体及び化合物のドウもしくはペーストを作り、粉碎し、乾燥し、所望の顆粒の粒度を得ることによってそのような組成物を調製することもできる。

## 【0169】

化合物を含有する微粉剤は、粉末形態の化合物に適した微粉状農業用担体、例えばカオリンクレー、粉碎された火山岩などと緊密に混合することにより、簡単に調製される。微粉剤は適切には約1%～約10%の化合物を含有することができる。

#### 【0170】

いずれかの理由で望ましい場合、適した有機溶媒、通常は無刺激石油、例えば農芸化学で広く用いられているスプレーオイル (s p r a y o i l s) 中の溶液の形態で化合物を適用することも、同じく実用的である。

#### 【0171】

殺虫剤及び殺ダニ剤は一般に液体担体中の活性成分の分散液の形態で適用される。適用率を担体中の活性成分の濃度によって言うのが通例である。最も広く用いられる担体は水である。

#### 【0172】

エアゾール組成物の形態で本発明の化合物を適用することもできる。そのような組成物においては、活性化合物が圧力発生プロペラント混合物である不活性担体中に溶解もしくは分散される。エアゾール組成物は容器中に入れられ、そこから噴霧バルブを介して混合物が分配される。プロペラント混合物は、有機溶媒と混合されていることができる低沸点炭化水素又は不活性気体もしくは気体状炭化水素を用いて加圧された水性懸濁液を含む。

#### 【0173】

昆虫、ダニ及びアブラムシの場所に適用されるべき化合物の実際の量は決定的ではなく、上記の実施例を見て、当該技術分野における熟練者が容易に決定することができる。一般に、10 ppm～5000 ppmの濃度の化合物が優れた抑制を与えると予想される。多くの化合物の場合、100～1500 ppmの濃度が十分であろう。大豆及びワタのような畑作物の場合、化合物に関する適した適用率は約0.5～1.5ポンド/Aであり、典型的には1200～3600 ppmの化合物を含有する5～20ガロン/Aの噴霧調剤として適用される。柑橘系作物の場合、適した適用率は、100～1000 ppmの率の噴霧調剤の約100～1500ガロン/Aである。

## 【0174】

化合物が適用される場所は、昆虫又はクモ形類が生息するいずれかの場所、例えば野菜作物、果実及びナッツの木、ぶどうの木及び鑑賞用植物であることができる。多くのダニの種が特定の宿主に特異的なので、前記のダニの種のリストは、本発明の化合物を用いることができる広範囲の背景 ( settings ) の例示を与えている。

## 【0175】

毒性作用に抵抗するダニの卵の独特の能力の故に、他の既知の殺ダニ剤の場合もそうである通り、新しく発生した幼虫の抑制のためには繰り返しの適用が望ましいかも知れない。

## 【0176】

以下の本発明の化合物の調剤は、本発明の実施において有用な組成物の典型である。

## 【0177】

A. 0.75 乳化可能濃厚液

式(1)の化合物	9.38%
"TOXIMUL D"	
(非イオン性／アニオン性界面活性剤ブレンド)	2.50%
"TOXIMUL H"	
(非イオン性／アニオン性界面活性剤ブレンド)	2.50%
"EXXON 200" (ナフタレン性溶媒)	85.62%

B. 1.5 乳化可能濃厚液

式(1)の化合物	18.50%
"TOXIMUL D"	2.50%
"TOXIMUL H"	2.50%
"EXXON 200"	76.50%

C. 1.0 乳化可能濃厚液

式(1)の化合物	12.5%
N-メチルピロリドン	25.00%

"TOXIMUL D"	2. 5 0 %
"TOXIMUL H"	2. 5 0 %
"EXXON 200"	57. 5 0 %

D. 1. 0 水性懸濁剤

式(1)の化合物	12. 0 0 %
"PLURONIC P-103"	
(プロピレンオキシドとエチレンオキシドの ブロックコポリマー、界面活性剤)	1. 5 0 %
"PROXEL GXL" (殺生物剤/防腐剤)	. 0 5 %
"AF-100" (ケイ素に基づく消泡剤)	. 2 0 %
"REAX 88B" (リグノスルホネート分散剤)	1. 0 0 %
プロピレングリコール	10. 0 0 %
ビーガム (v e e g u m)	. 7 5 %
キサントラン	. 2 5 %
水	74. 2 5 %

E. 1. 0 水性懸濁剤

式(1)の化合物	12. 5 0 %
"MAKON 10"	
(10モルエレチンオキシドノニルフェノール界面活性剤)	1. 0 0 %
"ZEOSYL 200" (シリカ)	1. 0 0 %
"AF-100"	0. 2 0 %
"AGRIWET FR" (界面活性剤)	3. 0 0 %
2%キサントラン水和物	10. 0 0 %
水	72. 3 0 %

F. 1. 0 水性懸濁剤

式(1)の化合物	12. 5 0 %
"MAKON 10"	1. 5 0 %
"ZEOSYL 200" (シリカ)	1. 0 0 %
"AF-100"	0. 2 0 %

"POLYFON H" (リグノスルホネート分散剤)	0. 20%
2%キサンタン水和物	10. 00%
水	74. 60%

G. 水和性粉剤

式(1)の化合物	25. 80%
"POLYFON H"	3. 50%
"SELLOGEN HR"	5. 00%
"STEPANOL ME DRY"	1. 00%
アラビアゴム	0. 50%
"HISIL 233"	2. 50%
バーデンクレー (Barden clay)	61. 70%

H. 水性懸濁剤

式(1)の化合物	12. 40%
"TERGITOL 158-7"	5. 00%
"ZEOSYL 200"	1. 0%
"AF-1G0"	0. 20%
"POLYFON H"	0. 50%
2%キサンタン溶液	10. 00%
水道水	70. 90%

I. 1. 0 乳化可能濃厚液

式(1)の化合物	12. 40%
"TOXIMUL D"	2. 50%
"TOXIMUL H"	2. 50%
"EXXON 200"	82. 60%

J. 水和性粉剤

式(1)の化合物	25. 80%
"SELLOGEN HR"	5. 00%
"POLYFON H"	4. 00%
"STEPANOL ME DRY"	2. 00%

"HISIL 233"	3.00%
バーデンクレー	60.20%

K. 0.5乳化可能濃厚液

式(1)の化合物	6.19%
"TOXIMUL H"	3.60%
"TOXIMUL D"	0.40%
"EXXON 200"	89.81%

## L. 乳化可能濃厚液

式(1)の化合物	5~48%
界面活性剤又は界面活性剤ブレンド	2~20%
芳香族溶媒又は混合物	55~75%

【手続補正書】特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成12年10月23日(2000.10.23)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(1)

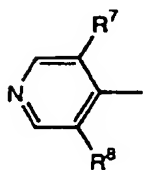
【化1】



【式中、

Zは式

【化2】



の4-ピリジル基であり、

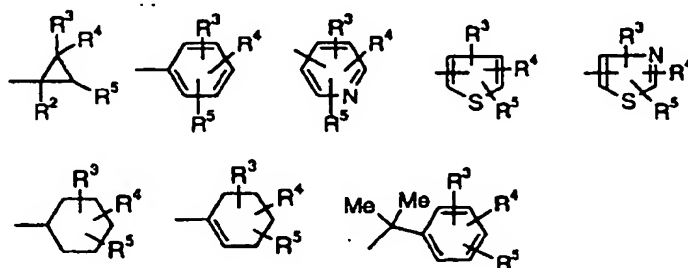
ここで

R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は独立してC<sub>1</sub>又はFであり；

X及びYの一方はH、低級アルキル、ハロアルキル、低級アルケニル、低級アルキニル、アルコキシアルキル、フェニル又は置換フェニルであり；

X及びYの他方は

【化3】



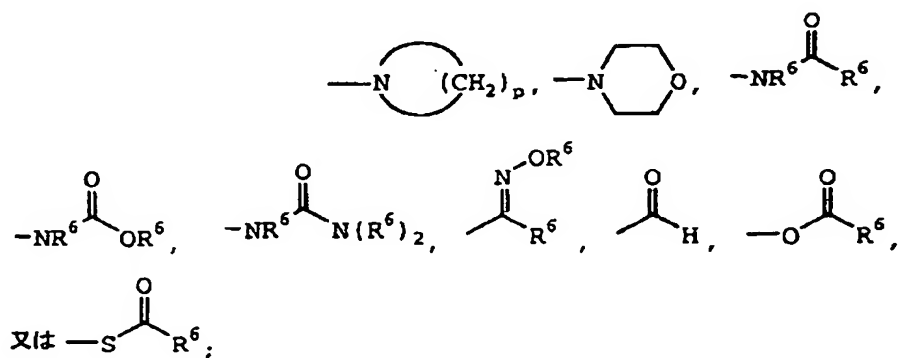
から選ばれる基であり、

ここで

$R^2$ はハロ、低級アルキル、ハロアルキル、低級アルケニル、低級アルキニル又はアルコキシアルキルであり；

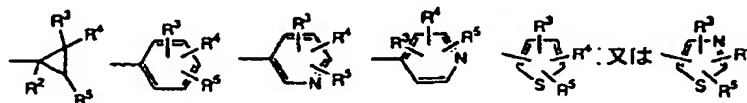
$R^3$ はH、ハロ、低級アルキル、 $(C_7-C_{21})$ 直鎖状アルキル、ヒドロキシ、低級アルコキシ、ハロアルキル、ハロアルコキシ、アルコキシアルキル、アルコキシアルコキシ、低級アルケニル、ハロアルケニル、CN、 $NO_2$ 、 $CO_2R^6$ 、 $CON(R^6)_2$ 、 $(C_3-C_6)$ シクロアルキル、 $S(O)_nR^6$ 、SCN、ピリジル、ピリジルオキシ、置換ピリジル、置換ピリジルオキシ、フェノキシ、置換フェノキシ、イソオキサゾリル、置換イソオキサゾリル、ナフチル、置換ナフチル、フェニル、置換フェニル、 $-(CH_2)_nR^6$ 、 $-CH=CHR^6$ 、 $-C\equiv CR^6$ 、 $-CH_2OR^6$ 、 $-CH_2SR^6$ 、 $-CH_2NR^6R^6$ 、 $-OCH_2R^6$ 、 $-SCH_2R^6$ 、 $-NR^6CH_2R^6$ 、 $-NCH_3NH_2$ 、

【化4】



から選ばれ、

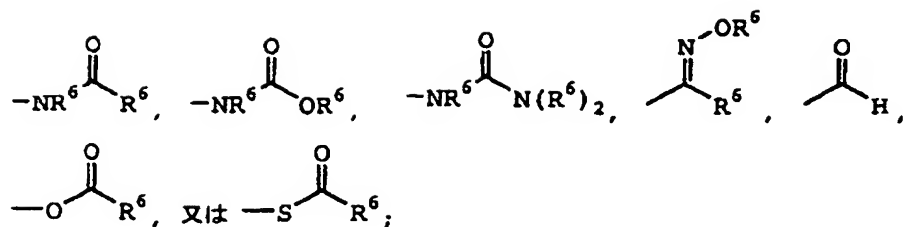
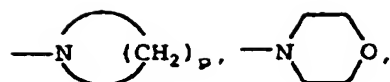
【化5】



R<sup>3</sup>はH、ハロ、低級アルキル、(C<sub>7</sub>-C<sub>21</sub>)直鎖状アルキル、ヒドロキシ、低級アルコキシ、ハロアルキル、ハロアルコキシ、アルコシアルキル、アルコシアルコキシ、低級アルケニル、ハロアルケニル、CN、NO<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>、CON(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>、(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)シクロアルキル、S(O)<sub>n</sub>R<sup>6</sup>、SCN、ピリジル、置換ピリジル、イソオキサゾリル、置換イソオキサゾリル、ナフチル、置換ナフチル、フェニル、置換フェニル、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>R<sup>6</sup>、-CH=CHR<sup>6</sup>、-C≡CR<sup>6</sup>、-CH<sub>2</sub>OR<sup>6</sup>、-CH<sub>2</sub>SR<sup>6</sup>、-CH<sub>2</sub>NR<sup>6</sup>R<sup>6</sup>、-OCH<sub>2</sub>R<sup>6</sup>、-SC

$H_2R^6$ 、 $-NR^6CH_2R^6$ 、

【化6】



から選ばれ、

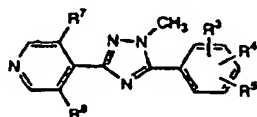
$R^4$ 及び $R^5$ は独立してH、ハロ、低級アルキル、低級アルコキシ、ハロアルキル、ハロアルコキシ、CN、 $CO_2R^6$ 、 $CON(R^6)_2$ 又は $S(O)_n$ アルキルであるか、あるいは

$R^4$ と $R^5$ は5もしくは6員の飽和もしくは不飽和炭素環式環を形成し、それは1もしくは2個のハロ、低級アルキル、低級アルコキシ又はハロアルキル基により置換されていることができる

請求項1の化合物。

【請求項3】 式

【化7】



【式中、

$R^7$ 及び $R^8$ は独立してF又はClであり；

$R^3$ 、 $R^4$ 及び $R^5$ は独立してH、Cl、Br、メチル、ハロメチル、メトキシ又はハロメトキシである]

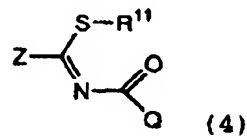
を有する請求項1の化合物。

【請求項4】 植物学的に許容され得る担体と組み合わせて請求項1～3のいずれか1つの化合物を含んでなる昆虫又はダニの抑制のための組成物。

【請求項5】 抑制が望まれている場所に、昆虫—もしくはダニ—不活化量の請求項1～3のいずれか1つの化合物を適用することを含んでなる昆虫又はダニの抑制法。

【請求項6】 式

【化8】



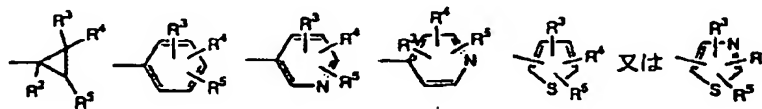
【式中、

Zは場合によりC1、F、メチル、ハロメチル、メトキシ及びハロメトキシより成る群から独立して選ばれる最高で4個の基で置換されていることができる2-ピリジル、3-ピリジル又は4-ピリジルであり；

R''は低級アルキルであり；

Qは

【化9】



から選ばれる基であり、

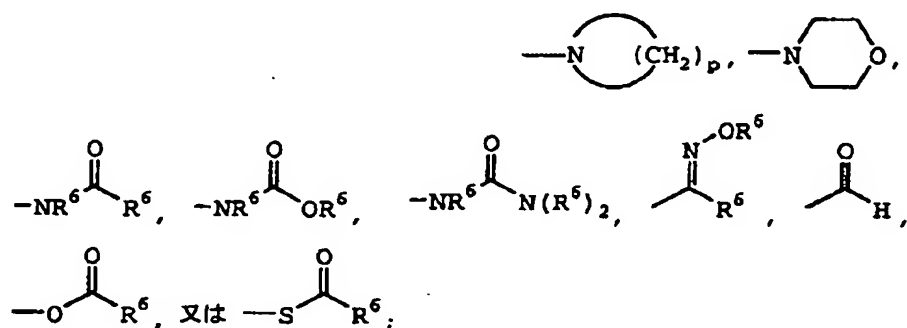
ここで

R<sup>2</sup>は低級アルキル、ハロアルキル、低級アルケニル、低級アルキニル又はアルコキシアリルであり；

R<sup>3</sup>はH、ハロ、低級アルキル、(C<sub>7</sub>-C<sub>21</sub>)直鎖状アルキル、ヒドロキシ、低級アルコキシ、ハロアルキル、ハロアルコキシ、アルコキシアリル、アルコキシアルコキシ、低級アルケニル、ハロアルケニル、CN、NO<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>、C

ON (R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>、(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>) シクロアルキル、S (O)<sub>n</sub>R<sup>6</sup>、SCN、ピリジル、置換ピリジル、イソオキサゾリル、置換イソオキサゾリル、ナフチル、置換ナフチル、フェニル、置換フェニル、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>R<sup>6</sup>、-CH=CHR<sup>6</sup>、-C≡CR<sup>6</sup>、-CH<sub>2</sub>OR<sup>6</sup>、-CH<sub>2</sub>SR<sup>6</sup>、-CH<sub>2</sub>NR<sup>6</sup>R<sup>6</sup>、-OCH<sub>2</sub>R<sup>6</sup>、-SCH<sub>2</sub>R<sup>6</sup>、-NR<sup>6</sup>CH<sub>2</sub>R<sup>6</sup>、

【化10】



から選ばれ、

R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は独立してH、ハロ、低級アルキル、低級アルコキシ、ハロアルキル、ハロアルコキシ、CN、CO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>、CON (R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>又はS (O)<sub>n</sub>アルキルであるか、あるいは

R<sup>4</sup>とR<sup>5</sup>は5もしくは6員の飽和もしくは不飽和炭素環式環を形成し、それは1もしくは2個のハロ、低級アルキル、低級アルコキシ又はハロアルキル基により置換されていることができ；

R<sup>6</sup>はH、低級アルキル、ハロアルキル、低級アルケニル、低級アルキニル、フェニル又は置換フェニルであり；

mは0、1又は2であり；

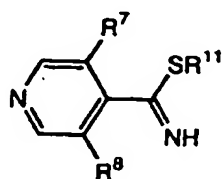
nは1又は2であり；

pは2～6の整数である]

の化合物。

【請求項7】 式

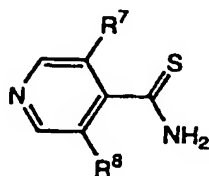
【化11】



〔式中、 $R^7$ 及び $R^8$ は両方ともFであるか又は両方ともC1であり、 $R^{11}$ は低級アルキルである〕  
の化合物又はそれらの酸付加塩。

【請求項8】 式

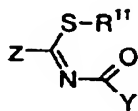
〔化12〕



〔式中、 $R^7$ 及び $R^8$ は両方ともFであるか又は両方ともC1である〕  
の化合物。

【請求項9】 式(4)。

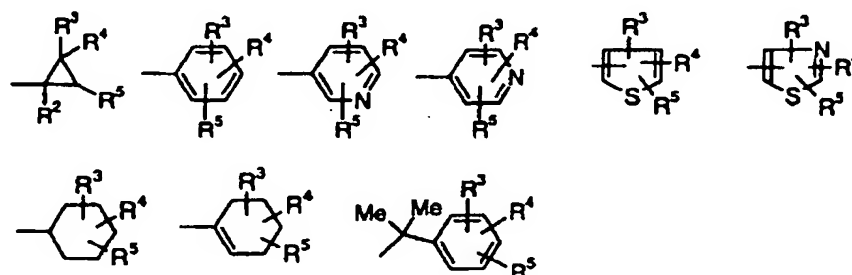
〔化13〕



(4)

〔式中、  
 $R^{11}$ は低級アルキルであり、  
 $Z$ は場合によりC1、F、メチル、ハロメチル、メトキシ及びハロメトキシより成る群から独立して選ばれる最高で4個の基で置換されていることができるピリジルであり；  
 $Y$ は

## 【化 1 4】



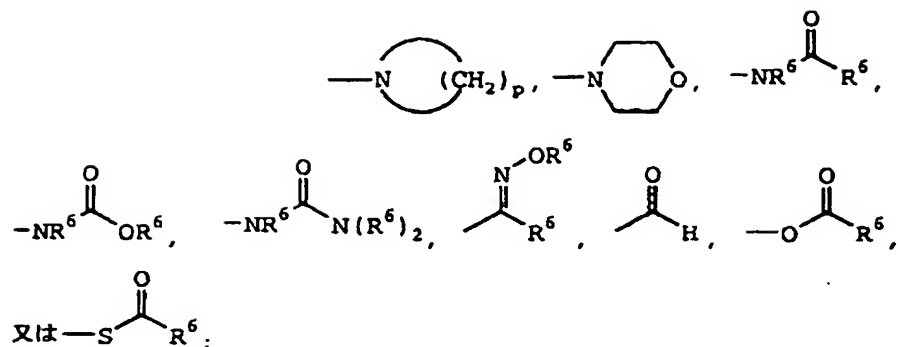
から選ばれる基であり、

ここで

$R^2$ は低級アルキル、ハロアルキル、低級アルケニル、低級アルキニル又はアルコキシアルキルであり；

$R^3$ はH、ハロ、低級アルキル、 $(C_7-C_{21})$ 直鎖状アルキル、ヒドロキシ、低級アルコキシ、ハロアルキル、ハロアルコキシ、アルコキシアルキル、アルコキシアルコキシ、低級アルケニル、ハロアルケニル、CN、 $NO_2$ 、 $CO_2R^6$ 、 $CON(R^6)_2$ 、 $(C_3-C_6)$ シクロアルキル、 $S(O)_nR^6$ 、SCN、ピリジル、ピリジリオキシ、置換ピリジル、置換ピリジリオキシ、フェノキシ、置換フェノキシ、イソオキサゾリル、置換イソオキサゾリル、ナフチル、置換ナフチル、フェニル、置換フェニル、 $-(CH_2)_nR^6$ 、 $-CH=CHR^6$ 、 $-C\equiv CR^6$ 、 $-CH_2OR^6$ 、 $-CH_2SR^6$ 、 $-CH_2NR^6R^6$ 、 $-OCH_2R^6$ 、 $-SCH_2R^6$ 、 $-NR^6CH_2R^6$ 、 $-NCH_3NH_2$ 、

## 【化 1 5】



から選ばれ、

R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は独立してH、ハロ、低級アルキル、低級アルコキシ、ハロアルキル、ハロアルコキシ、CN、NO<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>、CON(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>又はS(O)<sub>m</sub>アルキルであるか、あるいは

R<sup>4</sup>とR<sup>5</sup>は5もしくは6員の飽和もしくは不飽和炭素環式環を形成し、それは1もしくは2個のハロ、低級アルキル、低級アルコキシ又はハロアルキル基により置換されていることができ；

R<sup>6</sup>はH、低級アルキル、ハロアルキル、低級アルケニル、低級アルキニル、フェニル又は置換フェニルであり；

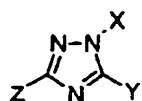
mは0、1又は2であり；

nは1又は2であり；

pは2～6の整数である]

の化合物をメチルヒドラジンと反応させることを含んでなる式(1)

【化16】



(1)

[式中、

Z及びYは上記の通りであり、

XはH、低級アルキル、ハロアルキル、低級アルケニル、低級アルキニル、アル

コキシアルキル、フェニル又は置換フェニルである]  
の化合物の製造法。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Appl. No. PCT/US 99/24751	
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C07D401/04 C07D401/14 C07D409/14 C07D417/14 C07D213/83 A01N43/653	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC	
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C07D A01N	
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched	
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)	
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>	
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No.
X	EP 0 185 256 A (HOFFMANN LA ROCHE) 25 June 1986 (1986-06-25) column 28, line 47 - line 59; claims 1,8; example 2
X	EP 0 217 552 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 8 April 1987 (1987-04-08) claims; examples
X	FR 2 653 432 A (RHONE-POULENC AGROCHIMIE) 26 April 1991 (1991-04-26) claim 1; examples
X	EP 0 181 282 A (CIBA GEIGY AG) 14 May 1986 (1986-05-14) example 3
-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.	
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.	
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (see specification) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" late document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to underscore the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document number of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 28 December 1999	Date of mailing of the international search report 11/01/2000
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 6818 Patenzien 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 840-8040, Tx. 31 551 epo nl, Fax: (+31-70) 840-8010	Authorized officer De Jong, B

Form PCT/ISA/216 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Pat. and Application No.  
PCT/US 99/24751

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 011 218 A (BALDWIN JOHN J ET AL) 8 March 1977 (1977-03-08) claims; examples	1-4
X	US 3 984 558 A (BALDWIN JOHN J ET AL) 5 October 1976 (1976-10-05) example 1	1-4
X	US 3 963 731 A (NOVELLO FREDERICK C ET AL) 15 June 1976 (1976-06-15) examples	1-4
X	DE 23 58 011 A (LEPETIT SPA) 11 July 1974 (1974-07-11) claim 1; examples 1-4, 13, 14	1-4
X	DE 22 58 036 A (GOEDECKE AG) 30 May 1974 (1974-05-30) example 82	1-4
X	FR 1 238 943 A (BASF) 7 December 1960 (1960-12-07) the whole document	1-4
A	EP 0 559 363 A (KUNIAI CHEMICAL INDUSTRY CO.; IHARA CHEMICAL IND CO (JP)) 8 September 1993 (1993-09-08) claim 1; examples	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 99/ 24751

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 1 of first sheet)

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☒ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international Search can be carried out, specifically:  
see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 8.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/JP 99 24751

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

Continuation of Box I.2

Claims Nos.: not applicable

The search for claims 1-4 revealed such a large number of particularly relevant documents, in particular with regard to novelty, that the drafting of a comprehensive European Search Report is not feasible. The cited documents are considered as to form a representative sample of the revealed documents, duly taking into account their relevance with respect to the subject-matter as illustrated by the examples.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Appl. No.

PCT/US 99/24751

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0185256 A	25-06-1986	AT 60594 T	15-02-1991
		AU 589931 B	26-10-1989
		AU 5148685 A	26-06-1986
		CA 1273342 A	28-08-1990
		DK 552685 A	22-06-1986
		EG 17800 A	30-08-1990
		ES 550205 A	01-10-1987
		ES 556895 A	16-02-1988
		HU 39971 A	28-11-1986
		IL 77343 A	17-09-1990
		NZ 214566 A	27-07-1989
		PT 81749 A, B	01-01-1986
		US 4788210 A	29-11-1988
		BR 8506390 A	02-09-1986
		GR 853049 A	22-04-1986
		JP 61152661 A	11-07-1986
EP 0217552 A	08-04-1987	JP 62149673 A	03-07-1987
		US 4769376 A	06-09-1988
FR 2653432 A	26-04-1991	AU 629057 B	24-09-1992
		AU 6469990 A	26-04-1991
		CA 2027347 A	21-04-1991
		CN 1051040 A	01-05-1991
		EP 0429372 A	29-05-1991
		JP 3151377 A	27-06-1991
		NZ 235768 A	25-06-1992
		QA 9318 A	15-09-1992
		PT 95636 A	13-09-1991
		TR 26798 A	08-08-1994
EP 0181282 A	14-05-1986	AU 4813285 A	10-04-1986
		DD 236931 A	25-06-1986
		DK 442385 A	02-04-1986
		ES 557117 A	16-08-1987
		ES 557118 A	01-01-1988
		ES 557119 A	16-05-1988
		ES 557120 A	16-05-1988
		FI 853736 A	02-04-1986
		GR 852343 A	28-01-1986
		HU 38941 A	28-07-1986
		JP 61165386 A	26-07-1986
		NO 853859 A	02-04-1986
		PT 81225 A, B	01-10-1985
		US 4713383 A	15-12-1987
US 4011218 A	08-03-1977	AU 3342771 A	22-03-1973
		AU 475491 B	26-08-1976
		AU 5422673 A	10-10-1974
		BE 781055 A	22-09-1972
		CA 950463 A	02-07-1974
		CH 562813 A	13-06-1975
		DE 2147794 A	30-03-1972
		DE 2216829 A	18-10-1973
		FR 2107984 A	12-05-1972
		FR 2179222 A	16-11-1973
		GB 1415563 A	26-11-1975
		GB 1358893 A	03-07-1974

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 99/24751

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4011218 A		NL 7112373 A	28-03-1972
		US 3864945 A	11-02-1975
		US 4071518 A	31-01-1978
		US 4102889 A	25-07-1978
		US 4156085 A	22-05-1979
		US 4198513 A	15-04-1980
		JP 49046622 B	11-12-1974
US 3984558 A	05-10-1976	US 3882134 A	06-05-1975
		CH 599195 A	12-05-1978
		DE 2424404 A	12-12-1974
		FR 2230357 A	20-12-1974
		GB 1428626 A	17-03-1976
		JP 50025569 A	18-03-1975
		NL 7406067 A	25-11-1974
		SE 410458 B	15-10-1979
		US 3928361 A	23-12-1975
US 3963731 A	15-06-1976	US 3892762 A	01-07-1975
		US 3947577 A	30-03-1976
DE 2358011 A	11-07-1974	AR 200162 A	24-10-1974
		AT 333275 B	10-11-1976
		AT 621176 A	15-03-1976
		AT 331242 B	10-08-1976
		AT 1069473 A	15-11-1976
		AU 476575 B	30-09-1976
		AU 6356373 A	19-06-1975
		BE 808983 A	16-04-1974
		CA 998675 A	19-10-1976
		CH 586218 A	31-03-1977
		CS 183726 B	31-07-1978
		DD 109220 A	20-10-1974
		DK 135042 B	28-02-1977
		ES 421741 A	01-04-1976
		FI 54475 B	31-08-1978
		FR 2211227 A	19-07-1974
		GB 1394620 A	21-05-1975
		HU 166884 B	28-06-1975
		IE 38466 B	15-03-1978
		IL 43580 A	31-12-1976
		JP 49094673 A	09-09-1974
		LU 69045 A	22-02-1974
		NL 7315506 A, B	25-06-1974
		NO 138659 B	10-07-1978
		RO 63026 A	15-05-1978
		SE 408644 B	25-06-1979
		US 3862954 A	28-01-1975
		ZA 7308362 A	25-09-1974
DE 2258036 A	30-05-1974	AU 6294873 A	29-05-1975
		FR 2207725 A	21-06-1974
		GB 1414207 A	19-11-1975
		JP 49133366 A	21-12-1974
		US 3907826 A	23-09-1975
		US 3971814 A	27-07-1976
		US 4018793 A	19-04-1977
		US 4082770 A	04-04-1978

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.  
PCT/US 99/24751

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 1238943 A	07-12-1960	NONE	
EP 0559363 A	08-09-1993	JP 5247029 A	24-09-1993
		BR 9300732 A	08-09-1993
		CN 1078467 A, B	17-11-1993
		EG 20363 A	31-01-1999
		US 5380944 A	10-01-1995
		US 5284860 A	08-02-1994

## フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72)発明者 ジョンソン, ピーター・エル

アメリカ合衆国インディアナ州46260イン  
ディアナポリス・ノースダートマスロード  
8016

(72)発明者 ベチャセク, ジェイムズ・テイ

アメリカ合衆国インディアナ州46260イン  
ディアナポリス・ムンシーコート1230

(72)発明者 ビス, スコット・ジェイ

アメリカ合衆国インディアナ州46033カー  
メル・クレンシヨーコート5267

(72)発明者 ヘツジ, ビドヤドハル・ビー

アメリカ合衆国インディアナ州46032カー  
メル・ロイヤルブルバード2532

(72)発明者 シューノーバー, ジョー・アール, ジュニア

アメリカ合衆国インディアナ州46112ブラ  
ウンズバーグ・マーステラドライブ7142

(72)発明者 リバ, ベリー・ブイ

アメリカ合衆国ウイスコンシン州53590サ  
ンプレイリー・サンフイールドストリート  
1017

(72)発明者 デインテンフアス, レオナルド・ビー

アメリカ合衆国インディアナ州46220イン  
ディアナポリス・イーストファイフティセブ  
ンスストリート1150

(72)発明者 ギフオード, ジェイムズ・エム

アメリカ合衆国インディアナ州46052レバ  
ノン・800エヌ200イー

- (72)発明者 シボールト, トーマス・デイ  
アメリカ合衆国インディアナ州46219イン  
ディアナポリス・ノースフランクリンロー  
ド1520
- (72)発明者 アシユ, メアリー・エル  
アメリカ合衆国インディアナ州46077ザイ  
オンズビル・フランクリントレイス762
- (72)発明者 デブリース, ドナルド・エイチ  
アメリカ合衆国インディアナ州46038ファイ  
シャーズ・ウツドランズドライブ9878
- (72)発明者 マーティン, テイモシー・ピー  
アメリカ合衆国インディアナ州46240イン  
ディアナポリス・イーストエイティセブン  
スストリート40

Fターム(参考) 4C063 AA01 AA03 BB01 CC41 CC61  
CC62 CC92 DD12 DD41 EE03  
4H011 AC01 AC04 BA01 BB09 BC07  
BC19 DA02 DA15 DD03 DD04  
DE15 DE16 DH03 DH10 DH14

PCT

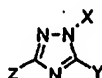
WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION  
International Bureau



INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification <sup>7</sup> : C07D 401/04, 401/14, 409/14, 417/14, 213/83, A01N 43/653		A1	(11) International Publication Number: <b>WO 00/24735</b>
			(43) International Publication Date: 4 May 2000 (04.05.00)
(21) International Application Number: PCT/US99/24751		(72) Inventors: TISDELL, Francis, E.; 67 Parkview Road, Carmel, IN 46032 (US). JOHNSON, Peter, L.; 8016 North Dartmouth Road, Indianapolis, IN 46260 (US). PECHACEK, James, T.; 1230 Munsee Court, Indianapolis, IN 46260 (US). BIS, Scott, J.; 5267 Crenshaw Court, Carmel, IN 46033 (US). HEDGE, Vidyadhar, B.; 2532 Royal Boulevard, Carmel, IN 46032 (US). SCHOONOVER, Joe, R., Jr.; 7142 Marstella Drive, Brownsburg, IN 46112 (US). RIPA, Perry, V.; 1017 Sunfield Street, Sun Prairie, WI 53590 (US). DINTENFASS, Leonard, P.; 1150 East 57th Street, Indianapolis, IN 46220 (US). GIFFORD, James, M.; 800 N 200 E, Lebanon, IN 46052 (US). THIBAUT, Thomas, D.; 1520 North Franklin Road, Indianapolis, IN 46219 (US). ASH, Mary, L.; 762 Franklin Trace, Zionsville, IN 46077 (US). DEVRIES, Donald, H.; 9878 Woodlands Drive, Fishers, IN 46038 (US). MARTIN, Timothy, P.; 40 E. 87th Street, Indianapolis, IN 46240 (US).	
(22) International Filing Date: 22 October 1999 (22.10.99)			
(30) Priority Data: 60/105,356 23 October 1998 (23.10.98) US			
(71) Applicant: DOW AGROSCIENCES LLC [US/US]; 9330 Zionsville Road, Indianapolis, IN 46268 (US).		(74) Agent: STUART, Donald, R.; Dow AgroSciences LLC, 9330 Zionsville Road, Indianapolis, IN 46268 (US).	
		(81) Designated States: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
		Published With international search report.	

(54) Title: INSECTICIDAL 1-(SUBSTITUTED PYRIDYL)-1,2,4-TRIAZOLES



(1)

(57) Abstract

Compounds of formula (1) wherein one of X and Y is lower alkyl, haloalkyl, lower alkenyl, lower alkynyl, or alkoxyalkyl; and the other of X and Y is optionally substituted phenyl, pyridyl, thienyl, cyclopropyl, or thiazolyl; and Z is substituted pyridyl are useful as insecticides and acaricides. New synthetic procedures and intermediates for preparing the compounds, pesticide compositions containing the compounds, and methods of controlling insects and mites using the compounds are also provided.

**FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY**

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AL	Albania	ES	Spain	LS	Lesotho	SI	Slovenia
AM	Armenia	FI	Finland	LT	Lithuania	SK	Slovakia
AT	Austria	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Senegal
AU	Australia	GA	Gabon	LV	Latvia	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaijan	GB	United Kingdom	MC	Monaco	TD	Chad
BA	Bosnia and Herzegovina	GE	Georgia	MD	Republic of Moldova	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tajikistan
BE	Belgium	GN	Guinea	MK	The former Yugoslav Republic of Macedonia	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Greece	ML	Mali	TR	Turkey
BG	Bulgaria	HU	Hungary	MN	Mongolia	TT	Trinidad and Tobago
BJ	Benin	IE	Ireland	MR	Mauritania	UA	Ukraine
BR	Brazil	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Iceland	MX	Mexico	US	United States of America
CA	Canada	IT	Italy	NE	Niger	UZ	Uzbekistan
CF	Central African Republic	JP	Japan	NL	Netherlands	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norway	YU	Yugoslavia
CH	Switzerland	KG	Kyrgyzstan	NZ	New Zealand	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Democratic People's Republic of Korea	PL	Poland		
CM	Cameroon	KR	Republic of Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kazakhstan	RO	Romania		
CU	Cuba	LC	Saint Lucia	RU	Russian Federation		
CZ	Czech Republic	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Germany	LK	Sri Lanka	SE	Sweden		
DK	Denmark	LR	Liberia	SG	Singapore		
EE	Estonia						

## INSECTICIDAL 1-(SUBSTITUTED PYRIDYL)-1,2,4-TRIAZOLES

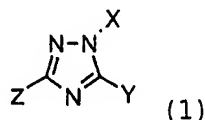
This invention provides new compounds that are useful as insecticides and acaricides, new synthetic procedures and intermediates for preparing the compounds, 5 pesticide compositions containing the compounds, and methods of controlling insects and mites using the compounds.

There is an acute need for new insecticides and acaricides. Insects and mites are developing resistance 10 to the insecticides and acaricides in current use. At least 400 species of arthropods are resistant to one or more insecticides. The development of resistance to some of the older insecticides, such as DDT, the carbamates, and the organophosphates, is well known. But resistance 15 has even developed to some of the newer pyrethroid insecticides and acaricides. Therefore a need exists for new insecticides and acaricides, and particularly for compounds that have new or atypical modes of action.

A number of 3,5-diphenyl-1H-1,2,4-triazole 20 derivatives have been described in the literature as having acaricidal activity. U.S. 5,482,951; JP 8092224, EP572142, JP 08283261. To applicants knowledge, however, none of these compounds has become a commercial product. Nitro furanyl triazoles are described by L.E. Benjamin 25 and H.R. Snyder as antimicrobials (*J. Heterocyclic Chem.* **1976**, 13, 1115) and by others as antibacterials (*J. Med. Chem.* **1973**, 16(4), 312-319; *J. Med. Chem.* **1974**, 17(7), 756-758). The present invention provides novel compounds with commercial level activity against mites and insects.

30 This invention provides novel substituted pyridyl triazole derivatives especially useful for the control of insects and mites.

More specifically, the invention provides novel insecticidally active compounds of the formula (1)

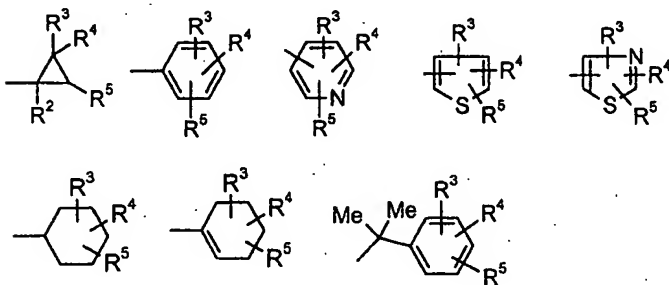


5 wherein

Z is pyridyl, optionally substituted with up to four groups independently selected from the group consisting of Cl, F, methyl, halomethyl, methoxy, halomethoxy, and methylthio;

10 one of X and Y is H, lower alkyl, haloalkyl, lower alkenyl, lower alkynyl, alkoxyalkyl, phenyl, or substituted phenyl;

the other of X and Y is a group selected from



15 wherein

R<sup>2</sup> is halo, lower alkyl, haloalkyl, lower alkenyl, lower alkynyl, or alkoxyalkyl;

R<sup>3</sup> is selected from H, halo, lower alkyl, (C<sub>7</sub>-C<sub>21</sub>) straight chain alkyl, hydroxy, lower alkoxy, haloalkyl, haloalkoxy, alkoxyalkyl, alkoxyalkoxy, lower alkenyl, haloalkenyl, CN, NO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>, CON(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>, (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>) cycloalkyl, S(O)<sub>m</sub>R<sup>6</sup>, SCN, pyridyl, pyridyloxy, substituted pyridyl, substituted pyridyloxy, phenoxy, substituted phenoxy, isoxazolyl, substituted isoxazolyl, naphthyl, substituted

naphthyl, phenyl, substituted phenyl,  $-(CH_2)_nR^6$ ,  $-CH=CHR^6$ ,  
 $-C\equiv CR^6$ ,  $-CH_2OR^6$ ,  $-CH_2SR^6$ ,  $-CH_2NR^6R^6$ ,  $-OCH_2R^6$ ,  $-SCH_2R^6$ ,

$-NR^6CH_2R^6$ ,  $-NCH_3NH_2$ ,  $-N(CH_2)_p$ ,  $-N$  (in a six-membered ring with an oxygen atom),  $-NR^6C(=O)R^6$ ,

$-NR^6C(=O)OR^6$ ,  $-NR^6C(=O)N(R^6)$ ,  $-N(OR^6)C(=O)R^6$ ,  $-C(=O)H$ ,  $-OC(=O)R^6$ , or

5  $-SC(=O)R^6$ ;

$R^4$  and  $R^5$  are independently H, halo, lower alkyl,  
 lower alkoxy, haloalkyl, haloalkoxy, CN,  $NO_2$ ,  $CO_2R^6$ ,  
 $CON(R^6)_2$ , or  $S(O)_m$  alkyl, or

10  $R^4$  and  $R^5$  form a 5 or 6 member saturated or  
 unsaturated carbocyclic ring which may be substituted by  
 1 or 2 halo, lower alkyl, lower alkoxy or haloalkyl  
 groups;

$R^6$  is H, lower alkyl, haloalkyl, lower alkenyl,  
 lower alkynyl, phenyl, or substituted phenyl;

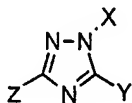
15  $m$  is 0, 1, or 2; and

$n$  is 1 or 2;

$p$  is an integer from 2 to 6;

or a phytolegically acceptable acid addition salt or N-  
 oxide thereof.

20 The priority document described compounds of the  
 formula

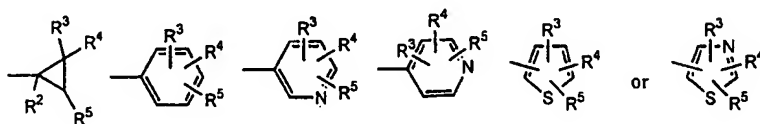


wherein

Z is 2-pyridyl, 3-pyridyl, or 4-pyridyl, optionally substituted with up to four groups independently selected from the group consisting of Cl, F, methyl, halomethyl, methoxy, and halomethoxy;

- 5 X is lower alkyl, haloalkyl, lower alkenyl, lower alkynyl, or alkoxyalkyl;

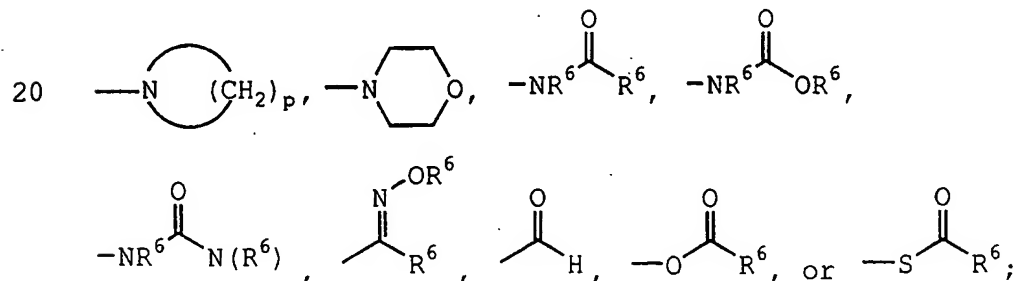
Y is a group selected from



wherein

- 10 R<sup>2</sup> is lower alkyl, haloalkyl, lower alkenyl, lower alkynyl, or alkoxyalkyl;

- R<sup>3</sup> is selected from H, halo, lower alkyl, (C<sub>7</sub>-C<sub>21</sub>) straight chain alkyl, hydroxy, lower alkoxy, haloalkyl, haloalkoxy, alkoxyalkyl, alkoxyalkoxy, lower alkenyl, haloalkenyl, CN, NO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>, CON(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>, (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>) cycloalkyl, S(O)<sub>m</sub>R<sup>6</sup>, SCN, pyridyl, substituted pyridyl, isoxazolyl, substituted isoxazolyl, naphthyl, substituted naphthyl, phenyl, substituted phenyl, -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>R<sup>6</sup>, -CH=CHR<sup>6</sup>, -C≡CR<sup>6</sup>, -CH<sub>2</sub>OR<sup>6</sup>, -CH<sub>2</sub>SR<sup>6</sup>, -CH<sub>2</sub>NR<sup>6</sup>R<sup>6</sup>, -OCH<sub>2</sub>R<sup>6</sup>, -SCH<sub>2</sub>R<sup>6</sup>, -NR<sup>6</sup>CH<sub>2</sub>R<sup>6</sup>,



R<sup>4</sup> and R<sup>5</sup> are independently H, halo, lower alkyl, lower alkoxy, haloalkyl, haloalkoxy, CN, CO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>, CON(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>, or S(O)<sub>m</sub> alkyl, or

$R^4$  and  $R^5$  form a 5 or 6 member saturated or unsaturated carbocyclic ring which may be substituted by 1 or 2 halo, lower alkyl, lower alkoxy or haloalkyl groups;

- 5  $R^6$  is H, lower alkyl, haloalkyl, lower alkenyl, lower alkynyl, phenyl, or substituted phenyl;

$m$  is 0, 1, or 2; and

$n$  is 1 or 2;

$p$  is an integer from 2 to 6;

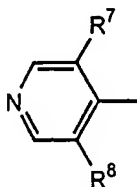
- 10 or a phytolegically acceptable acid addition salt or N-oxide thereof.

Preferred compounds of formula (1) include the following classes:

- (1) Compounds of formula (1) wherein wherein one of  
15 X and Y is lower alkyl, haloalkyl, lower alkenyl, lower alkynyl, substituted phenyl, or alkoxyalkyl; and the other of X and Y is optionally substituted phenyl, pyridyl, thienyl, cyclopropyl, or thiazolyl;

- (2) Compounds of formula (1) wherein Z is a 4-  
20 pyridyl group optionally substituted with up to four groups independently selected from Cl, F, methyl, halomethyl, methylthio, methoxy, and halomethoxy.

- (3) Compounds of class (2) wherein Z is a 4-pyridyl group of the formula



25

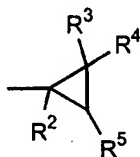
wherein  $R^7$  and  $R^8$  are independently H, Cl, F, methyl, halomethyl, methoxy, or halomethoxy.

(4) Compounds of class (3) wherein  $R^7$  and  $R^8$  are independently methyl, F or Cl.

(5) Compounds of class (4) wherein  $R^7$  and  $R^8$  are both F, where  $R^7$  is chloro and  $R^8$  is methyl, or where  $R^7$  is  
5 fluoro and  $R^8$  is methyl.

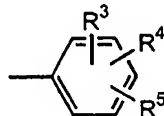
(6) Compounds of class (4) wherein  $R^7$  and  $R^8$  are both Cl.

(7) Compounds of formula (1), and particularly compounds of class (1), (2), (3), (4), (5), or (6) as  
10 defined above, wherein Y is a group of the formula



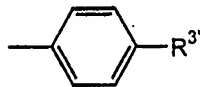
where  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ , and  $R^5$  are as defined in formula (1).

(8) Compounds of formula (1), and particularly compounds of class (1), (2), (3), (4), (5), or (6) as  
15 defined above, wherein Y is a group of the formula



where  $R^3$ ,  $R^4$ , and  $R^5$  are as defined in formula (1).

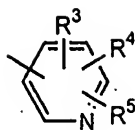
(9) Compounds of class (7) wherein Y is a group of the formula



20

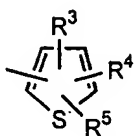
where  $R^{3'}$  is an electron withdrawing group such as Cl, Br,  $CF_3$  or  $NO_2$ .

(10) Compounds of formula (1), and particularly compounds of class (1), (2), (3), (4), (5), or (6) as  
25 defined above, wherein Y is a group of the formula



where  $R^3$ ,  $R^4$ , and  $R^5$  are as defined in formula (1).

(11) Compounds of formula (1), and particularly compounds of class (1), (2), (3), (4), (5), or (6) as defined above, wherein Y is a group of the formula



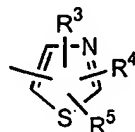
where  $R^3$ ,  $R^4$ , and  $R^5$  are as defined in formula (1).

(12) Compounds of class (11) wherein  $R^3$ ,  $R^4$ , and  $R^5$  are independently selected from H, halo, alkyl, and alkoxy.

(13) Compounds of class (12) wherein  $R^3$ ,  $R^4$ , and  $R^5$  are independently selected from H, alkyl, and halo.

(14) Compounds of class (13) wherein  $R^3$ ,  $R^4$ , and  $R^5$  are independently selected from H, methyl, Cl, and Br.

(15) Compounds of formula (1), and particularly compounds of class (1), (2), (3), (4), (5), or (6) as defined above, wherein Y is a group of the formula



where  $R^3$ ,  $R^4$ , and  $R^5$  are as defined in formula (1).

(16) Compounds of formula (1) or any one of classes (1) through (15) wherein X is methyl.

The invention also provides new processes and intermediates for preparing compounds of formula (1) as well as new compositions and methods of use, which will be described in detail hereinafter.

5 Detailed Description Of The Invention

Throughout this document, all temperatures are given in degrees Celsius, and all percentages are weight percentages unless otherwise stated.

The term "lower alkyl" refers to (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) straight  
10 hydrocarbon chains and (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>) branched and cyclic hydrocarbon groups.

The terms "lower alkenyl" and "lower alkynyl" refer to (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>) straight hydrocarbon chains and (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)  
15 branched hydrocarbon groups containing at least one double or triple bond, respectively.

The term "lower alkoxy" refers to -O-lower alkyl.

The terms "halomethyl", "haloalkyl", and "haloalkenyl" refer to methyl, lower alkyl, and lower alkenyl groups substituted with one or more halo atoms.

20 The terms "halomethoxy" and "haloalkoxy" refer to methoxy and lower alkoxy groups substituted with one or more halo atoms.

The term "alkoxyalkyl" refers to a lower alkyl group substituted with a lower alkoxy group.

25 The term "alkoxyalkoxy" refers to a lower alkoxy group substituted with a lower alkoxy group.

The terms "substituted naphthyl", "substituted thienyl," "substituted pyrimidyl," "substituted pyrazolyl," "substituted pyridyl," and "substituted  
30 isoxaxolyl" refer to the ring system substituted with one or more groups independently selected from halo, halo

(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) alkyl, CN, NO<sub>2</sub>, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) alkyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>) branched alkyl, phenyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) alkoxy, or halo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) alkoxy.

The term "substituted phenyl" refers to a phenyl group substituted with one or more groups independently selected from halo, (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) alkyl, branched (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>) alkyl, halo (C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>) alkyl, hydroxy (C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>) alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>) alkoxy, halo (C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>) alkoxy, phenoxy, phenyl, NO<sub>2</sub>, OH, CN, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) alkanoyl, benzoyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) alkanoyloxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) alkoxycarbonyl, phenoxycarbonyl, or benzoyloxy.

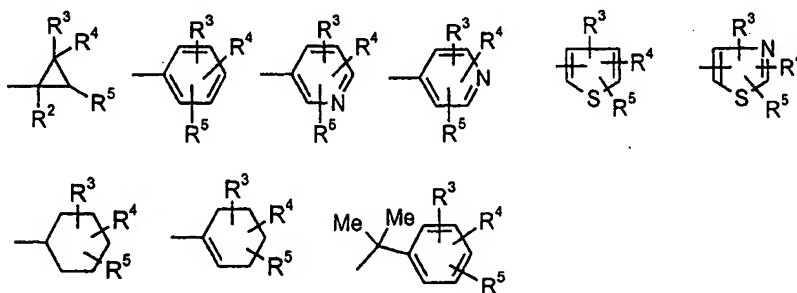
The term "pyridyl" refers to a 2-pyridyl, 3-pyridyl, or 4-pyridyl group.

Unless otherwise indicated, when it is stated that a group may be substituted with one or more substituents selected from an identified class, it is intended that the substituents may be independently selected from the class.

### Synthesis

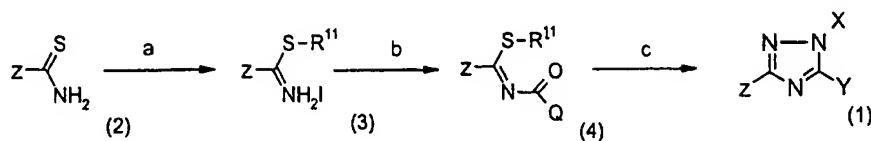
Compounds of formula (1) can be prepared by the methods described in U.S. Patent Nos. 5,380,944 and 5,284,860 (Production Methods 1, 2 and 3). Additional methods will be described hereinafter.

Compounds of formula (1) wherein X is H, lower alkyl, haloalkyl, lower alkenyl, lower alkynyl, alkoxyalkyl, phenyl, or substituted phenyl; and Y is a group selected from



can be prepared by the method illustrated in Scheme I:

Scheme I



wherein X, Y and Z are as defined in formula (1) and R<sup>11</sup> is lower alkyl, preferably methyl.

The starting material of formula (2) used in Scheme I can be prepared by reacting an amide of formula Z-CONH<sub>2</sub> with phosphorus pentasulfide in pyridine at reflux.

In step **a** of Scheme I the compound of formula (2) is reacted with lower alkyl iodide, e.g. iodomethane, in acetone to provide a compound of formula (3). Acetone is the preferred solvent, however other polar aprotic solvents such as DMF or THF can be used.

In step **b** of Scheme I the compound of formula (3) is reacted with an acid chloride of formula Y-COCl in a nonreactive organic solvent such as benzene, toluene, xylenes, chloroform, dichloromethane, or 1,2-dichloroethane, at a temperature in the range from 0°C to the boiling point of the solvent.

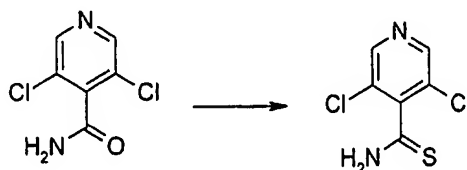
In step **c** of Scheme I, the N-acylimidate of formula (4) is reacted with an N-methylhydrazine to provide the product of formula (1). The reaction is carried out in benzene, toluene, xylenes, chloroform, dichloromethane, or 1,2-dichloroethane, at a temperature in the range from 0°C to the boiling point of the solvent.

In another of its aspects, the invention provides novel intermediates of the formulas (2), (3), and (4) as defined above.

## Example 1

S-methylthio-3,5-dichloro-4-pyridylimidinium iodide

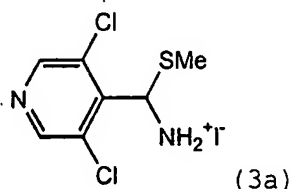
## A. Preparation of 3,5-dichloro-4-pyridinethioamide



- 5 Into a 3000-mL three-necked round bottom flask equipped with a condenser, mechanical stirrer under an atmosphere of nitrogen was added pyridine (1500 mL), then 3,5-dichloro-4-pyridine-carboxamide (92.9 g., 0.486 mole) (which dissolved), and tetraphosphorus decasulfide (237 g., 0.535 moles) (which had almost dissolved then a bright yellow precipitate formed and an exotherm heated the mixture to 60 °C). The slurry was allowed to stir for 1 hr (temperature had dropped to 45 °C) and then the temperature was then raised and when it reached 100 °C all of the solids had dissolved and continued heating to 118 °C and was maintained at 115 °C for 4 hr. The mixture was poured into water (3750 mL) carefully as gas began to evolve and the temperature of the aqueous solution rose to approximately 45 °C and was allowed to sit at room temperature over two nights. To the resulting mixture was added water (6000 mL) and was extracted with methylene chloride (3 X 2000 mL), washed with water (3 x 1000 mL) and the solvent removed in vacuo to give a brownish yellow liquid, with much pyridine present. The vacuum pump was connected to the rotary evaporator to remove the residual pyridine. The residue (brown solid) was triturated with diethyl ether (3 X 1500 mL), treated with decolorizing carbon and the solvent removed in vacuo to give a solid which contained pyridine. The yellow solid was slurried in water (2 X 200 mL) and dried in vacuo at 60 °C to give

63.2 g of a light yellow solid (62.8 % yield): mp 186-187 °C; TLC[50/50 ethyl acetate/hexanes] showed amide at  $R_f=0.31$  and thioamide  $R_f=0.53$ ;  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  10.6 (s, b, 1H), 10.0 (s, b, 1H), 8.6 (s, 2H).

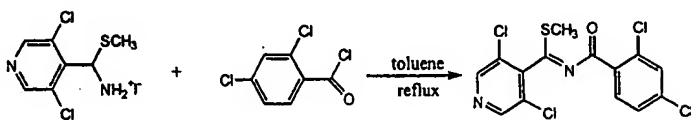
- 5 B. The following step illustrates the preparation of the S-methyl imidate of formula (3a)



Into a 3 L three necked flask equipped with a magnetic stirrer was added acetone (80mL) and 3,5-dichloro-4-pyridylthioamide (15.87 g, 76.6 mmol). To the stirred solution iodomethane (10.89 g, 4.77 mL, 76.6 mmol) was added dropwise. The slurry was stirred over night. The resulting yellow solids were removed via filtration and washed with ether to obtain 15.23 grams (57%) of S-methylthio-3,5-dichloro-4-pyridylimidinium iodide: mp 158-161 °C.  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  8.8 (s, 2H), 7.8 (sb, 2H), 2.6 (s, 3H).

#### Example 2

##### 20 N-(2,4-dichlorobenzoyl)-S-methylthio-3,5-dichloro-4-pyridylimidate

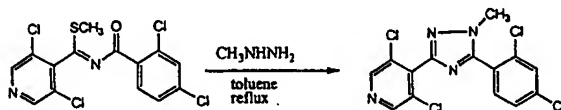


To a mixture of 2,4-dichlorobenzoyl chloride (0.94 g, 4.5 mmol) in 50 ml of dry toluene was added triethylamine (1.8 g, 18 mmol) and S-methylthio-3,5-dichloro-4-pyridylimidinium iodide (1.58 g, 4.5 mmol). The mixture was stirred at room temperature for two hours and then refluxed for two hours. The mixture was partitioned between brine and ether. The organic phase was dried

(MgSO<sub>4</sub>), the solvent evaporated, and the residue was chromatographed on silica gel using ethyl acetate/hexane as the eluant; 20:80. The product fractions were collected and evaporated to give 1.40 g (79% yield) of the title product as a reddish solid. Recrystallization afforded the title product (1.01 g., 57% yield) as a reddish solid. mp 104-105°C. <sup>1</sup>H NMR d 8.51 (s, 2H), 7.86-7.89 (d, 1H), 7.45 (s, 1H) 7.28-7.31 (m, 1H), 2.65 (s, 3H). Calculated for C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>2</sub>SO: C, 42.66; H, 2.05; N, 7.11; Found: C, 42.47 ; H, 1.96; N, 6.93.

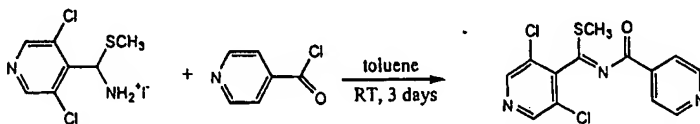
### Example 3

#### 3-(3,5 dichloro-4-pyridyl)-5-(2,4-dichlorobenzyl)-1-methyl[1,2,4]triazole



A solution of 0.678 g (1.72 mmol) of the N-acyl-S-methylthioimide of Example 2 and 0.317 g (6.88 mmol) of methylhydrazine in 20 ml of toluene was refluxed four hours and then stirred overnight at ambient temperature. The solvent removed in vacuo and the residue was chromatographed on silica gel using ethyl acetate/hexane as the eluant; 25:75. The product fractions were collected and evaporated to give 0.31 g (48% yield) of the title product as white crystals. mp 79-81 °C. <sup>1</sup>H NMR d 8.6 (s, 2 H), 7.6 (s, 1H), 7.51-7.54 (d, 1H) 7.42-7.46 (m, 1H), 3.91 (s, 3H). Calculated for C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>4</sub>: C, 44.96; H, 2.16; N, 14.98; Found: C, 44.89 ; H, 2.10; N, 14.81.

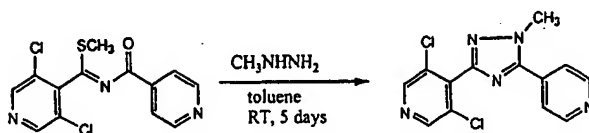
## Example 4

N-isonicotinoyl-S-methylthio-3,5-dichloro-4-pyridylimidate

- 5 To a mixture of isonicotinoyl chloride (1.14 g, 8.12 mmol) in 40 mL of dry toluene was added triethylamine (3.28 g, 32.5 mmol.) and S-methylthio-3,5-dichloropyridylimidinium iodide (2.83 g, 8.12 mmol). The mixture was stirred at room temperature for 72 hours.
- 10 The mixture was partitioned between brine and ether. The organic phase was dried (MgSO<sub>4</sub>), the solvent evaporated, and the residue was chromatographed on silica gel using ethyl acetate/hexane as the eluant; 50:50. The product fractions were collected and evaporated to give 0.88 g
- 15 (33% yield) of the title product as tan solid. mp 122-123 °C. <sup>1</sup>H NMR d 8.79-8.81 (d, 2H), 8.52 (s, 2H), 7.82-7.84 (d, 2H), 2.69 (s, 3H); Calculated for C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>SO: C, 47.89; H, 2.79; N, 12.88; Found: C, 47.74 ; H, 2.69; N, 12.63.

20

## Example 5

3-(3,5 dichloro-4-pyridyl)-5-isonicotinyl-1-methyl[1,2,4]triazole

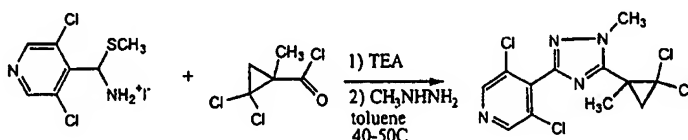
- 25 A solution of 0.55 g (1.69 mmol) of the N-acyl-S-methylthioimidate of Example 4 and 0.155 g (3.37 mmol) of methylhydrazine in 10 ml of toluene was stirred 5 days at ambient temperature. The solvent was removed *in vacuo* and the residue was chromatographed on silica gel using
- 30 ethyl acetate as the eluant. The product fractions were collected and evaporated to give 0.222 g (43% yield) of

the title product as white crystals. mp 130-132 °C. <sup>1</sup>H NMR d 8.84-8.86 (d, 2 H), 8.64 (s, 2H), 7.72-7.74 (d, 2H), 4.20 (s, 3H). Calculated for C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>5</sub>: C, 51.00; H, 2.97; N, 22.88; Found: C, 50.55 ; H, 3.04; N, 22.08.

5

### Example 6

#### 3-(3,5 dichloro-4-pyridyl)-5-(2,2-dichloro-1-methylcyclopropyl)-1-methyl[1,2,4]triazole

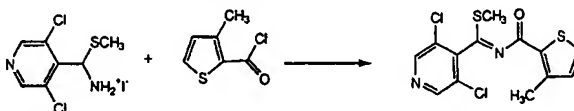


- 10 To a solution of S-methylthio-3,5-dichloropyridylidinium iodide ( 0.585 g, 1.67 mmol) and triethylamine (0.675 g, 6.68 mmol.) in 15 mL of dry toluene was added a solution of 2,2-dichloro-1-methylcyclopropanoyl chloride (0.337 g, 1.8 mmol) in 10 ml
- 15 toluene. The mixture was refluxed three hours. A solution of methylhydrazine (0.317 g , 6.88 mmol) in 10 mL of toluene was added dropwise and the mixture refluxed one hour and then stirred overnight at ambient temperature. The solvent removed *in vacuo* and the
- 20 residue was chromatographed on silica gel using ethyl acetate/hexane as the eluant; 25:75. The product fractions were collected and evaporated to give 79 mg (13% yield) of the title product as yellow solid. mp 79-83 °C.

25

### Example 7

#### N-(3-Methyl-2-thienoyl)-S-methylthio-3,5-dichloro-4-pyridylimidate

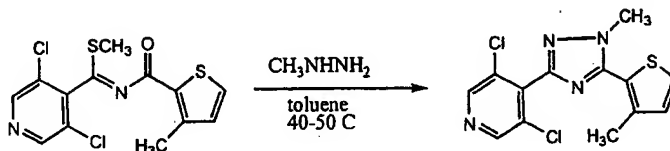


- 30 Pyridine (0.51 ml, 6.3 mmol) was added dropwise to a slurry of 3-methyl-2-thiophenecarbonyl chloride (0.48g,

3.0 mmol) and S-methylthio-3,5-dichloropyridylimidinium iodide (1.05 g, 3.0 mmol) in 5 mL of 1,2-dichloroethane, under N<sub>2</sub>, at room temperature. After stirring at room temperature for 60 minutes the reaction mixture was  
 5 poured into H<sub>2</sub>O (25 ml) and extracted with ethyl acetate (3 X 25 ml). The combined organic extracts were washed with H<sub>2</sub>O (1 X 25 ml), saturated sodium chloride (1 X 25 ml), dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub>, filtered and concentrated *in vacuo* to give 0.99 g of a yellow oil. This was  
 10 chromatographed over silica gel (MPLC), eluting with 90% hexane / 10% ethyl acetate. Isolation of the major product gave 0.827 g (80% yield) of the title compound as a faint yellow solid: mp 99-101°C. <sup>1</sup>H NMR CDCl<sub>3</sub> δ 8.51 (s, 2H), 7.45 (d, 1H), 6.94 (d, 1H), 2.64 (s, 3H), 2.49  
 15 (s, 3H).

## Example 8

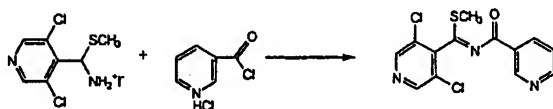
1-Methyl-3-(3,5-dichloro-4-pyridyl)-5-(3-methyl-2-thienyl)[1,2,4]triazole



20 Methylhydrazine (0.225 ml, 4.2 mmol) was added dropwise to a solution of the N-acyl-S-methylthioimide of Example 7 (0.725 g, 2.1 mmol) in 5 ml of toluene, under N<sub>2</sub>, at room temperature. After stirring at room temperature for 24 hours, TLC analysis showed a 2:1  
 25 mixture of starting material to product. An additional 0.2 ml of methylhydrazine was added and the mixture warmed to 40°C. After 5 hours TLC shows a 1:1 mixture of starting material to product. An additional 0.2 ml of methylhydrazine was added and stirring continued for 24  
 30 hours at 40-50°C at which time TLC analysis indicated that all of the starting material had been consumed. The reaction mixture was concentrated *in vacuo* and the

resultant yellow oil was chromatographed over silica gel (MPLC), eluting with 80% hexane / 20% ethyl acetate. Isolation of the major product gave 0.422 g (65% yield) of the title compound as a faint yellow oil.  $^1\text{H}$  NMR  $\text{CDCl}_3$  8.61(s, 2H), 7.47(d, 1H), 7.02(d, 1H), 4.05(s, 3H), 2.40(s, 3H).

## Example 9

N-3-pyridoyl-S-methylthio-3,5-dichloro-4-pyridylimidate

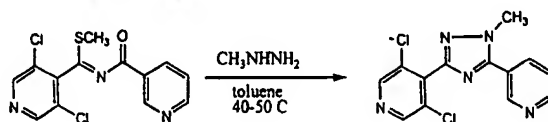
10

Pyridine (0.78 ml, 9.6 mmol) was added dropwise to a mixture of S-methylthio-3,5-dichloropyridylidinium iodide (1.05 g, 3.0 mmol) and nicotinyne chloride hydrochloride (0.53 g, 3.0 mmol) in 5 ml of 1,2-dichloroethane, under  $\text{N}_2$ , at room temperature. After 90 minutes at room temperature the reaction mixture was poured into  $\text{H}_2\text{O}$  (25 ml) and extracted with ethyl acetate (3 x 25 ml). The combined organic extracts were washed with  $\text{H}_2\text{O}$  (1 X 25 ml), saturated sodium chloride (1 X 25 ml), dried over anhydrous  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtered and concentrated *in vacuo* to give 0.76 g of a brown oil. This was chromatographed on silica gel (MPLC) eluting with 70% hexane / 30% ethyl acetate. Isolation of the major product gave 0.714 g (73% yield) of the desired product as a yellow oil which slowly solidified: mp 106-108°C.  $^1\text{H}$  NMR  $\text{CDCl}_3$  9.27 (d, 1H), 8.78 (dd, 1H), 8.51 (s, 2H), 8.28 (m, 1H) 7.40 (m, 1H), 2.68 (s, 3H).

20

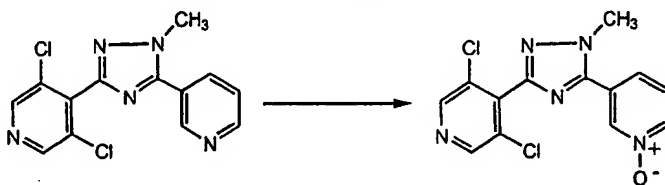
25

## Example 10

1-Methyl-3-(3,5-dichloro-4-pyridyl)-5-(3-pyridyl)[1,2,4]triazole

- 5 Methylhydrazine (0.20 ml, 3.8 mmol) was added to a solution of the N-acyl-S-methylthioimidate of Example 9 (0.606 g, 1.9 mmol) in 5 ml of toluene, under N<sub>2</sub>, at room temperature. The resultant mixture was warmed to ~50°C. After stirring at 60-70°C for five hours TLC analysis
- 10 showed only a trace amount of the starting material present. The reaction mixture was concentrated in vacuo. The residual yellow oil was chromatographed on silica gel (MPLC), eluting with 50% hexane / 50% ethyl acetate. Isolation of the major product gave 0.291g (50% yield) of
- 15 the desired product as a yellow oil. <sup>1</sup>H NMR CDCl<sub>3</sub> 9.05 (d, 1H), 8.80 (dd, 1H), 8.63 (s, 2H), 8.14 (m, 1H), 7.51 (m, 1H), 4.17 (s, 3H).

## Example 11

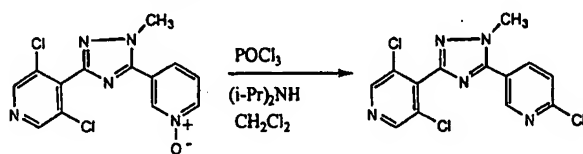
1-Methyl-3-(3,5-dichloro-4-pyridyl)-5-(3-pyridyl-N-oxide)[1,2,4]triazole

- A solution of the pyridine derivative of Example 10 (0.150 g, 0.5 mmol) in 2 ml of dichloromethane was treated in one portion with *m*-chloroperoxybenzoic acid
- 25 (0.173 g, ~0.55 mmol, 50-60%), while cooling in an ice bath. The resultant mixture was gradually allowed to warm to room temperature. After five hours at room temperature TLC analysis indicated that all of the starting material had been consumed. The reaction
- 30 mixture was diluted with dichloromethane (25 ml), washed

with 2N NaOH (2 X 10 ml) and saturated sodium chloride (1 X 10 ml). The organic phase was dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub>, filtered and concentrated *in vacuo* to give 0.105 g (65% yield) of the desired product as a light yellow foam. <sup>1</sup>H NMR CDCl<sub>3</sub> 8.63 (d, 3H), 8.35 (m, 1H), 7.70 (d, 1H), 7.47 (t, 1H), 4.18 (s, 3H).

## Example 12

1-Methyl-3-(3,5-dichloro-4-pyridyl)-5-(6-chloro-3-pyridyl)[1,2,4]triazole



10

Phosphorus oxychloride (48 ml, 0.52 mmol) and diisopropylamine (73 ml, 0.52 mmol) were added simultaneously, via syringe, to a solution of the pyridine-N-oxide of Example 11 (83 mg, 0.26 mmol) in 2 ml of dichloromethane, under N<sub>2</sub>, at room temperature. After two hours TLC analysis showed much starting material still present and two minor products. The reaction mixture was concentrated *in vacuo* and the residue taken up in POCl<sub>3</sub> (2 ml) and heated to reflux. After two hours it appeared that all of the starting material had been consumed. The reaction mixture was cautiously poured into 2N NaOH (10 ml) and extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 X 10 mL). The combined organic extracts were washed with saturated sodium chloride (1 X 10 ml), dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub>, filtered and concentrated *in vacuo* to give 45 mg of a yellow oil. This was chromatographed on silica gel (MPLC), eluting with 60% hexane / 40% ethyl acetate. Isolation of the major product gave 17 mg (19% yield) of the desired product as a yellow oil. <sup>1</sup>H NMR CDCl<sub>3</sub> 8.83 (d, 1H), 8.64 (sb, 2H), 8.11-8.14 (dd, 1H), 7.53-7.56 (d, 1H), 4.16 (s, 3H).

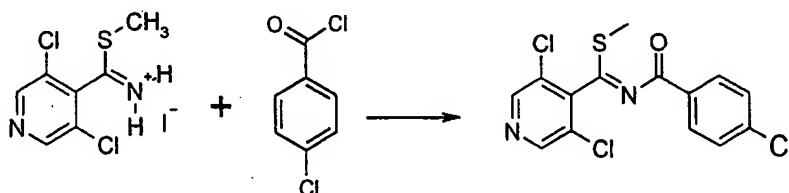
30

## Example 13

3-(3,5 dichloro-4-pyridyl N-oxide)-5-(4-chlorophenyl)-1-methyl[1,2,4]triazole

A solution of 0.378 g (1.12 mmol) of 3-(3,5 dichloro-4-pyridyl)-5-(4-chlorophenyl)-1-methyl[1,2,4]triazole and 0.414 g (1.2 mmol) of meta-chloroperbenzoic acid in 12 ml of methylene chloride was stirred 3 days at ambient temperature. The solvent removed in vacuo and the residue was chromatographed on silica gel using ethyl acetate as the eluant. The product fractions were collected and evaporated to give 0.33 g (83% yield) of the title product as a yellow solid. mp 161-166 °C. <sup>1</sup>H NMR d 8.28 (s, 2 H), 7.71-7.74 (d, 2H), 7.53-7.56 (d, 2H), 4.12 (s, 3H).

## Example 14

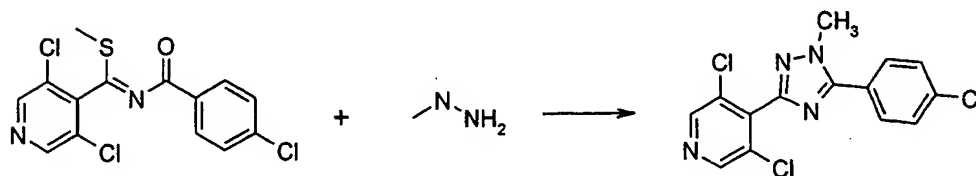
Preparation of N-p-chlorobenzoyl-3,5-dichloropyridin-4-yl methyl thioimide

Into a 1000 mL three necked round bottom flask equipped with a mechanical stirrer, thermometer and condenser under an atmosphere of nitrogen was added methyl 3,5-dichloropyridin-4-yl thioimide (63.4 g, 0.163 mol, 90% pure), 1,2-dichloroethane (327 mL) and pyridine (25.8 g, 26.3 mL, 0.326 mol). The temperature of the stirred mixture was raised to 45 °C and dropwise was added p-chlorobenzoyl chloride (28.6 g, 20.8 mL, 0.163 mol) over a 20-min period. An exotherm raised the temperature to 66 °C and the slurry was allowed to stir at that temperature for 0.5 h. The slurry was cooled to room

temperature and the solids removed via filtration and washed with a small portion of EDC. An equal volume of methylene chloride was added to the filtrate which was then washed with dilute acid (2 x 200 mL), saturated sodium bicarbonate, brine, dried ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), and the solvent removed in vacuo to give 67 g. The crude material was put through a plug (670 g) of silica gel eluting with methylene chloride which removed all of the polar material which stayed at the origin and removed the non-polar by taking appropriate fractions. Total clean product of 48.2 g (81.8% yield) as yellow crystalline material: mp 121-122 °C;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.5 (s, 2H), 8.0 (d,  $J=8.7$  Hz, 2H), 7.4 (d,  $J=8.7$  Hz, 2H), 2.6 (s, 3H). Anal. Calcd. for  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}$ : C, 46.75; H, 2.52; N, 7.79. Found: C, 46.75; H, 2.51; N, 7.67.

## Example 15

Preparation of 3-(3,5-dichloro-4-pyridyl)-5-(4-chlorobenzyl)-1-methyl[1,2,4]triazole



20

Into a 2000 mL three necked round bottom flask equipped with a mechanical stirrer and condenser under an atmosphere of nitrogen was added toluene (646 mL), N-p-chlorobenzoyl methyl (3,5-dichloropyridin-4-yl)thioimide (64.6 g, 0.179 mol), and methyl hydrazine (41.4 g, 47.8 mL, 0.898 mol). The resulting mixture was allowed to reflux for 1 h and the temperature rose to 92 °C. The solvent was removed in vacuo and the residual yellow solids were dissolved in methylene chloride (1000 mL), washed with water (2 x 200 mL), brine (200 mL), and

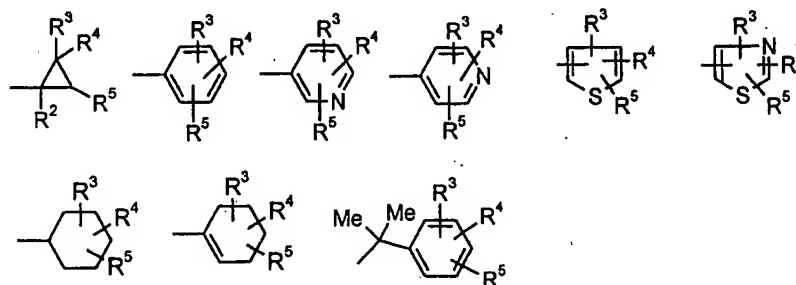
30

the solvent removed in vacuo to give an oil which crystallized on standing. The solids were dissolved in refluxing absolute ethanol (200 mL) and the hot solution seeded with an authentic sample of the title compound.

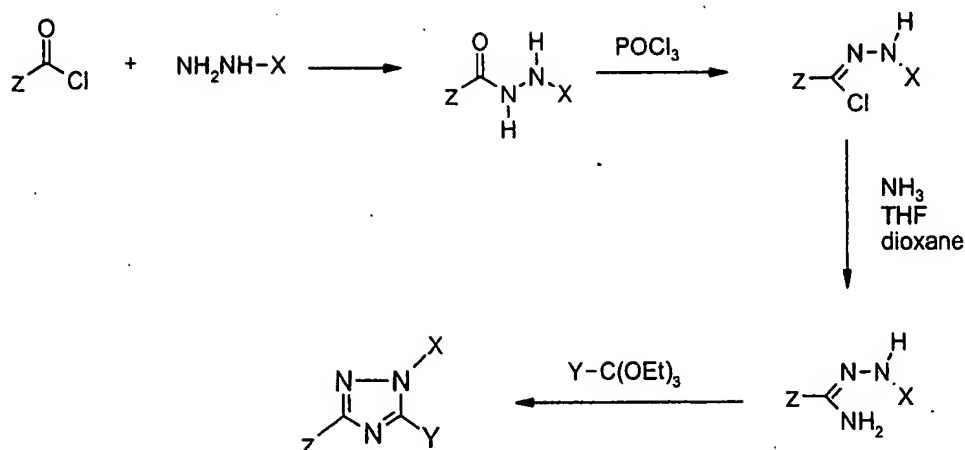
- 5 The resulting solids were removed via filtration and dried in vacuo at 70 °C to give 31.6 g (52% yield) of the title compound: mp 142-143 °C; 98.9% pure by GC analysis

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 8.6 (s, 2H), 7.7 (d, J=8.4 Hz, 2H), 7.5  
10 (d, J=8.4 Hz, 2H), 4.1 (s, 3H).

Examples 16-19 illustrate preparation of compounds of formula (1) wherein Y is H, lower alkyl, haloalkyl, lower alkenyl, lower alkynyl, alkoxyalkyl, phenyl, or  
15 substituted phenyl; and X is a group selected from



In general, such compounds are prepared in accordance with the following scheme II:

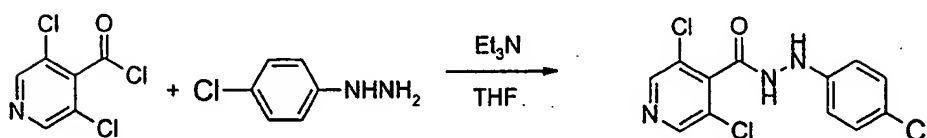


Typical reaction conditions are illustrated in Examples 16-19.

5

## Example 16

3,5-Dichloropyridine-4-carboxylic acid, 4-chlorophenylhydrazide



Triethylamine (1.40 mL, 1.02 g, 10.1 mmol) was added to a suspension of 4-chlorophenylhydrazine hydrochloride (1.83 g, 98%, 10.0 mmol) in THF (75 mL). The mixture was stirred under nitrogen at room temperature for 2.75 h. More triethylamine (3.0 mL, 21.6 mmol) was added followed by dropwise addition of a solution of freshly-prepared 3,5-dichloropyridine-4-carbonyl chloride (10.0 mmol) in THF (20 mL). After stirring overnight, the reaction mixture was concentrated under reduced pressure. The residue was partitioned between ethyl acetate (100 mL) and water (50 mL). The layers were shaken together and allowed to separate. The organic phase was dried ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) and concentrated, leaving 3.04 g of a tan solid, mp 201 - 203.5 °C. Recrystallized from ethyl acetate/cyclohexane

and then from ethanol furnished crystals which melted at 206 - 207.5 °C.

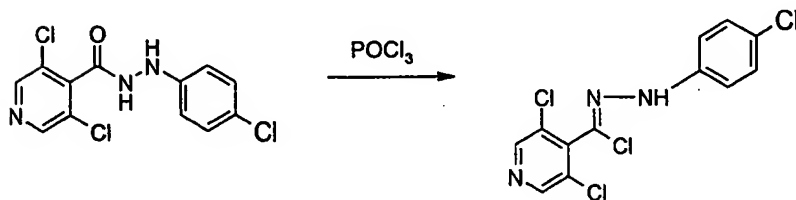
Anal. Calcd for  $C_{12}H_8Cl_3N_3O$ : C, 45.53; H, 2.55; N, 13.27.

Found: C, 45.59; H, 2.49; N, 13.15.

5  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz)  $\delta$  6.80 - 7.24 (m, 4H), 8.40 - 8.56 (m, 2H); IR (nujol)  $\nu_{max}$  3141, 1660  $cm^{-1}$ ; MS: m/e 315 ( $M^+$ ).

#### Example 17

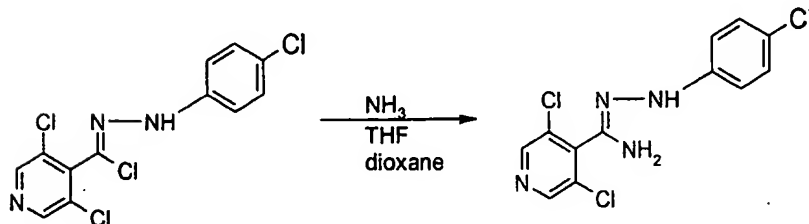
10 3,5-Dichloropyridine-4-carbonyl chloride, 4-chlorophenylhydrazone



A mixture of 3,5-dichloropyridine-4-carboxylic acid, 4-chlorophenylhydrazide (1.50 g, 4.74 mmol) and phosphorus oxychloride (10 mL) containing two drops of DMF was stirred at reflux for 2 h. The clear solution was cooled, concentrated in vacuo, and the resulting heavy oil was used without further purification.

#### Example 18

20 N<sup>1</sup> - (4-Chlorophenyl) - 3,5-dichloro-4-pyridylcarboxamidrazone

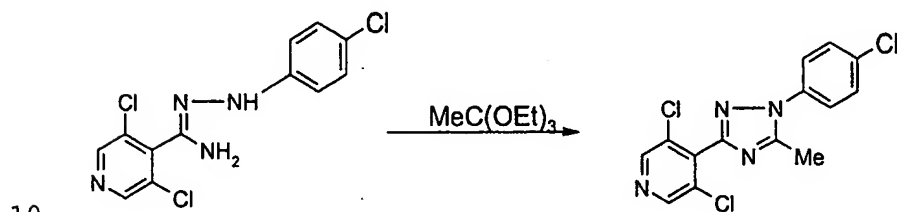


To a solution of 3,5-dichloropyridine-4-carbonyl chloride, 4-chlorophenylhydrazone in THF (40 mL) stirred

under nitrogen at -50 °C was added dropwise a solution of ammonia in dioxane (34.5 mL, 0.5 M, 17.2 mmol). During the addition, the temperature rose to 0 °C. When the addition was complete, the mixture was stirred 15 min and then concentrated under reduced pressure. The residue was used without further purification.

## Example 19

1-(4-Chlorophenyl)-5-methyl-3-(3,5-dichloro-4-pyridyl)-  
1H-1,2,4-triazole



N<sup>1</sup>-(4-Chlorophenyl)-3,5-dichloro-4-pyridyl carboxamidrazone was stirred at reflux in triethyl orthoacetate (15 mL) for 4 h. The reaction mixture was evaporated under reduced pressure and the residue was partitioned between ether and water. The layers were shaken together, separated, and the aqueous phase was extracted with ether. The combined ether layers were dried (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) and evaporated under reduced pressure. The residue was triturated with ether and filtered.

Concentration of the filtrate left a pasty solid, which was chromatographed on silica, eluting with 20% ether in hexane. The ether percentage was increased to 27% in two increments. Evaporation of appropriate fractions gave 180 mg of the triazole, mp 139 - 144 °C. A sample from a separate lot melted at 142 - 145 °C following recrystallization from cyclohexane.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ 8.64 (s, 2H), 7.54 (m, 4H), 2.66 (s, 3H); MS: m/e 338 (M<sup>+</sup>).

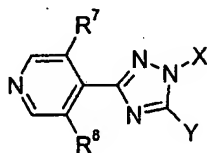
Anal. Calcd for  $C_{14}H_9Cl_3N_4$ : C, 49.51; H, 2.67; N, 16.50.

Found: C, 49.62; H, 2.61; N, 16.39.

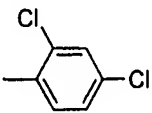
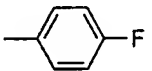
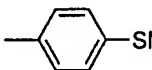
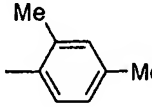
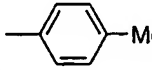


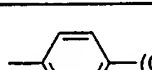

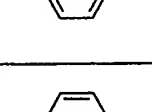
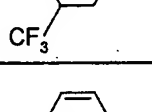
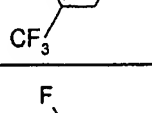
Phytologically acceptable acid addition salts of the compounds of formula (1) are also within the scope of the invention. For example, boron tetrafluoride, hydrogen chloride, hydrogen bromide, hydrogen iodide, hydrogen sulfate, or organic acid salts may be used.

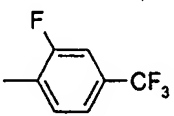
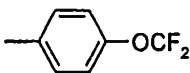
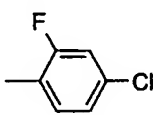
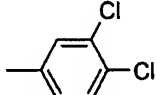
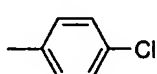
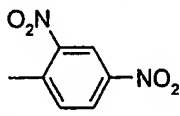
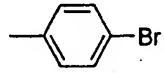
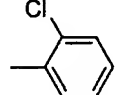
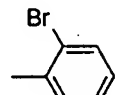
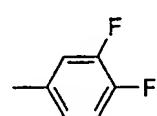
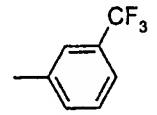
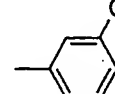
The compounds identified in the following Tables 1-3 were prepared using the procedures illustrated in the foregoing examples, and the compounds were tested against cotton aphid, two-spotted spider mite and sweetpotato whitefly using procedures described hereinafter.

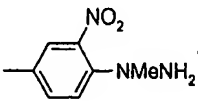
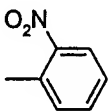
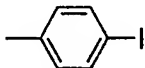
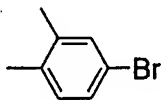
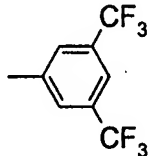
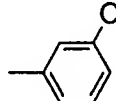
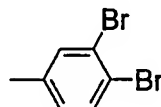
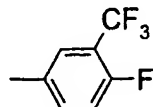
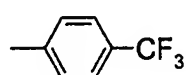
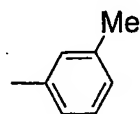
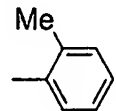
Table 1

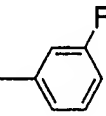
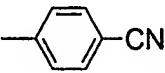
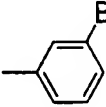
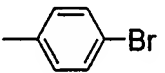
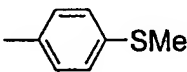
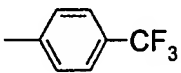
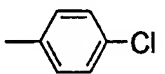
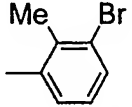
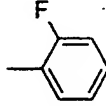
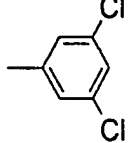
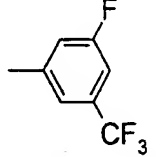
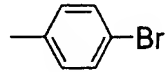


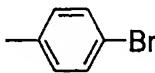
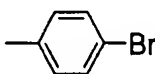
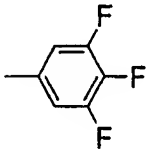
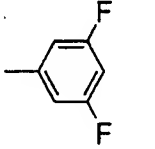
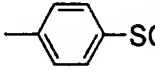
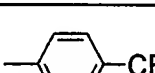
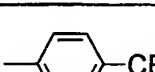
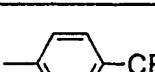
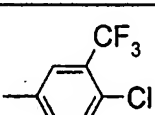
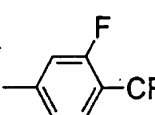
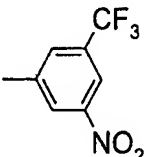
Cmpd No.	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	X	Y	mp °C	CA <sup>†</sup>	TSSM <sup>‡</sup>	WF <sup>*</sup>
1	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		130-135	A	A	A
2	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		oil	B	A	F
3	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		81-83	B	A	A
4	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		251-252	E	B	F
5	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		oil	C	A	F
6	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		110-112	B	A	A

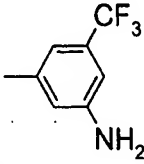
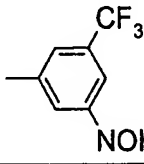
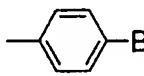
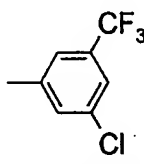
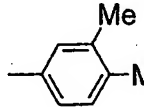
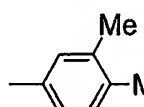
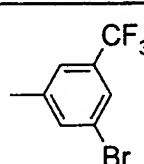
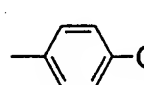
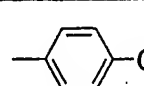
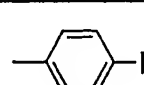
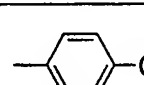
Cmpd No.	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	X	Y	mp °C	CA†	TSSM‡	WF*
7	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		79-81	B	A	A
8	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		123-126	B	A	C
9	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		oil	B	A	G
10	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		oil	C	A	D
11	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		oil	B	A	D
12	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		162-163	C	A	C
13	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		oil	B	A	F
14	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		oil	C	A	F
15	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		Oil	B	A	A
16	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		Oil	B	A	B
17	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		Oil	E	A	B
18	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		124-126	F	F	G

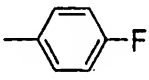
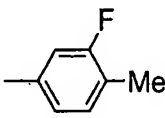
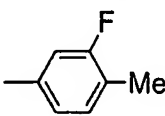
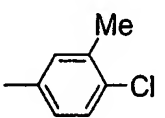
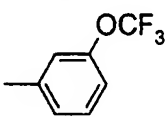
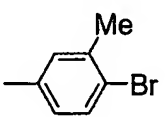
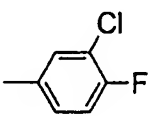
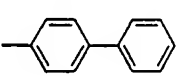
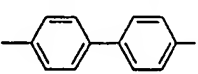
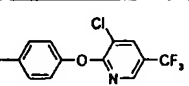
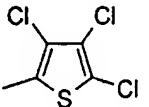
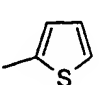
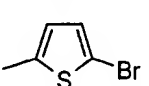
Cmpd No.	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	X	Y	mp °C	CA <sup>†</sup>	TSSM <sup>‡</sup>	WF <sup>*</sup>
19	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		Oil	B		F
20	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		70-77	A	A	B
21	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		110-116	A	A	C
22	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		Oil	A	A	A
23	Cl	F	CH <sub>3</sub>		Oil	A	A	D
24	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		65-70	B	B	C
25	Cl	OMe	CH <sub>3</sub>		Oil	B		F
26	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		Oil	A	A	A
27	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		Oil	B	A	A
28	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		Oil	A	A	A
29	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		Oil	A	A	F
30	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		Oil	B	A	E

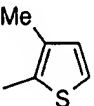
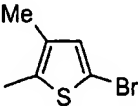
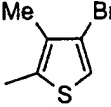
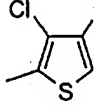
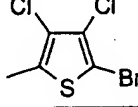
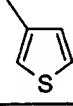
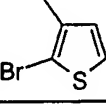
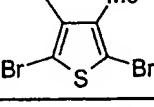
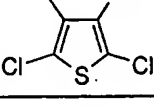
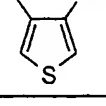
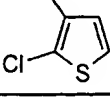
Cmpd No.	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	X	Y	mp °C	CA†	TSSM†	WF*
31	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		Oil	F	D	G
32	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		Oil	C	A	F
33	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		Oil	B	A	A
34	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		97-100	A	A	F
35	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		95-97	C	F	F
36	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		Oil	B	A	F
37	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		Oil	A	A	F
38	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		Oil	A	A	F
39	Cl	Cl	H		194-197	G	A	F
40	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		Oil	B	G	F
41	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		Oil	A	G	F

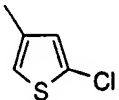
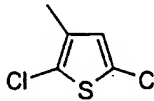
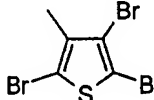
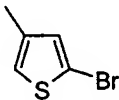
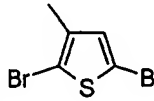
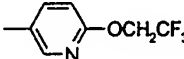
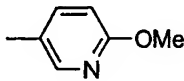
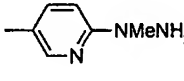
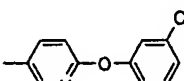
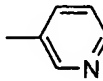
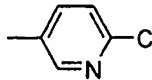
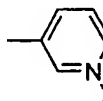
Cmpd No.	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	X	Y	mp °C	CA <sup>†</sup>	TSSM <sup>‡</sup>	WF <sup>*</sup>
42	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		Oil	A	G	F
43	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		Oil	B	A	E
44	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		Oil	A	A	F
45	Cl	SMe	CH <sub>3</sub>		126-128	B	B	F
46	Cl	SMe	CH <sub>3</sub>		Oil	A		E
47	Cl	SMe	CH <sub>3</sub>		Oil	C	F	E
48	Cl	H	CH <sub>3</sub>		117-120	B	G	C
49	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		67-70	A	A	B
50	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		Oil	B	A	F
51	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		110-113	B	A	C
52	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		Oil	B	A	F
53	Cl	Cl	Et		123-125	B	A	F

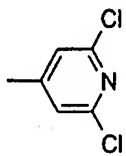
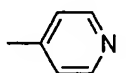
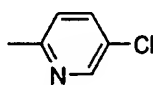
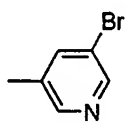
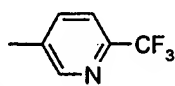
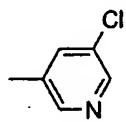
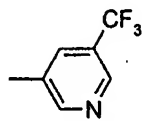
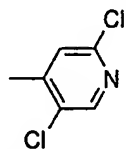
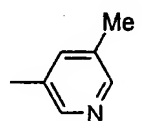
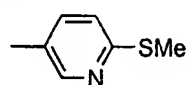
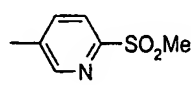
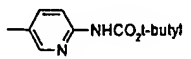
Compd No.	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	X	Y	mp °C	CA†	TSSM‡	WF*
54	Cl	Cl	H		183-185	G	G	F
55	Cl	Cl	n-pentyl		Oil	F	C	F
56	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		Oil	B	A	E
57	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		Oil	B	A	E
58	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		Oil	A	A	D
59	SMe	SMe	CH <sub>3</sub>		134-137	F	F	F
60	Cl	SOMe	CH <sub>3</sub>		182-183	F	A	F
61	Cl	Me	CH <sub>3</sub>		Oil	A	A	F
62	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		Oil	B	A	F
63	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		Oil	A	A	F
64	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		113-118	F	G	F

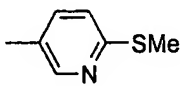
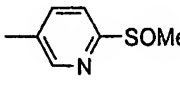
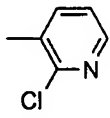
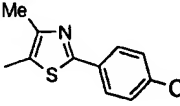
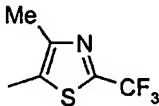
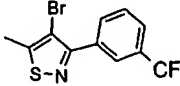
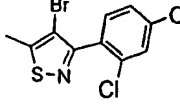
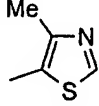
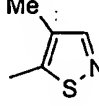
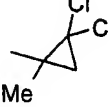
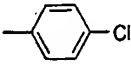
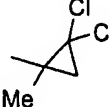
Cmpd No.	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	X	Y	mp °C	CA†	TSSM†	WF*
65	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		201-203	F	G	F
66	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		184-186	F	E	F
67	Cl	Cl	Cyclohexyl		137-139	F	G	F
68	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		103-106	B	F	B
69	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		83-85	E	A	F
70	Cl	Cl	H		236-238	F	F	F
71	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		120-122	A	F	A
72	F	F	CH <sub>3</sub>		82-85	B		E
73	Cl	F	CH <sub>3</sub>		Oil	A	A	F
74	F	F	CH <sub>3</sub>		114-115	B	A	B
75	F	F	CH <sub>3</sub>			A		F

Cmpd No.	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	X	Y	mp °C	CA <sup>†</sup>	TSSM <sup>‡</sup>	WF <sup>*</sup>
76	Cl	F	CH <sub>3</sub>		74-75	A		D
77	Cl	Cl	H		Oil	G	B	F
78	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		Oil	A	A	F
79	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		111-114	A	A	F
80	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		Oil	A	A	A
81	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		Oil	A	A	F
82	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		Oil	B	A	A
83	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		166-168	A	A	F
84	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		101-104	C	A	G
85	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		oil	B	B	G
86	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		135-137	C	A	F
87	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		oil	C	A	F
88	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		143-148	A	A	B

Cmpd No.	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	X	Y	mp °C	CA <sup>†</sup>	TSSM <sup>‡</sup>	WF <sup>*</sup>
89	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		oil	E	A	F
90	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		oil	D	A	F
91	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		114-115	C	A	F
92	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		101-102	D	A	F
93	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		Oil	A	A	F
94	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		120-121	F	G	F
95	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		115-120	C	A	F
96	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		oil	C		
97	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		Oil	E		
98	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		100-102	E	A	F
99	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		Oil	B	A	F

Cmpd No.	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	X	Y	mp °C	CA <sup>†</sup>	TSSM <sup>‡</sup>	WF <sup>*</sup>
100	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		Oil	B		B
101	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		Oil	C	A	F
102	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		Oil	F	A	F
103	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		Oil	A	A	F
104	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		Oil	D	F	F
105	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		oil	B	A	F
106	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		oil	B	A	F
107	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		oil	F	G	G
108	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		oil	C	A	G
109	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		106-116	D	A	G
110	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>			A	A	D
111	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>			D	E	F

Cmpd No.	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	X	Y	mp °C	CA <sup>†</sup>	TSSM <sup>‡</sup>	WF <sup>*</sup>
112	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		162-164.	B	E	E
113	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		130-132	C	A	F
114	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		106-107	A	A	F
115	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		140-144	A	A	F
116	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		117-120	A	A	F
117	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		Oil	A	A	E
118	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		Oil	B	A	F
119	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		129-135	B	A	F
120	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		126-128	F	A	F
121	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		121-123		B	F
122	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		183-186	F	G	G
123	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		Oil	G	A	F

Cmpd No.	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	X	Y	mp °C	CA <sup>†</sup>	TSSM <sup>‡</sup>	WF <sup>*</sup>
124	Cl	Cl	H		198-200	G		F
125	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		Oil	F		E
126	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		Oil	B	A	B
127	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		185-187	F	A	F
128	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		136-138	A	A	F
129	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		56-59	A	A	F
130	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		127-129	B	D	F
131	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		143-145	B	A	F
132	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		82-84	F	F	F
133	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		79-83	E	A	A
134	Cl	Cl			117-119	G	A	F

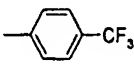
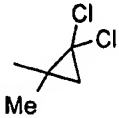
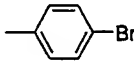
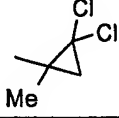
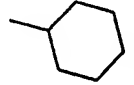
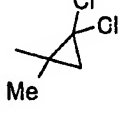
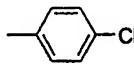
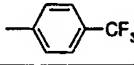
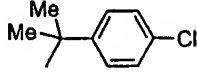
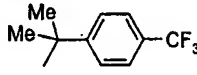
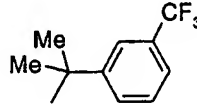
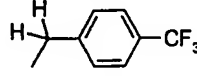
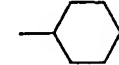
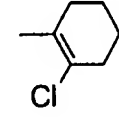
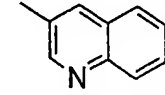
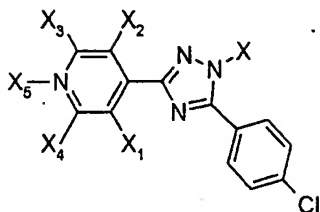
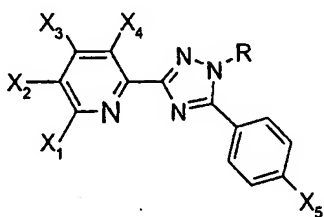
Cmpd No.	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	X	Y	mp °C	CA†	TSSM†	WF*
135	Cl	Cl			158-160	F	A	F
136	Cl	Cl			138-148	G	B	D
137	Cl	Cl			139-142	F	G	F
138	Cl	Cl		Me	144-146	B	A	A
139	Cl	Cl		Me	Oil	C	A	A
140	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		oil	F	A	F
141	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		96-101	D	A	E
142	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		98 ½-100	F	A	F
143	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		Oil	B		F
144	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		Oil	C	A	F
145	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		117-121	E	A	D
146	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>		160-164	B	A	E

Table 2



cmpd no.	X1	X2	X3	X4	X5	X	mp	CA <sup>†</sup>	TSSM <sup>‡</sup>	WF <sup>*</sup>
148	Cl	Cl	Cl	Cl		Me	129-134	F		
149	Cl	Cl	H	H	O	Me	161-166	A	A	D
150	F	F	F	F		Me	oil	F	G	F
151	Cl	Cl	H	H	O	Me	151-153	A	A	A
152	Cl	Cl	H	H	O	Me	169-173			B
153	Cl	H	Cl	H		Me	133-134	B	G	F
154	Cl	H	F	F		Me	Oil	D	G	D

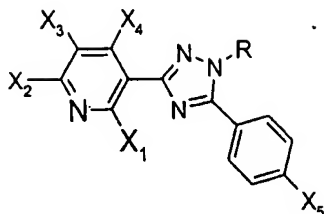
Table 3



5

cmpd no.	X1	X2	X3	X4	X5	R	mp	CA <sup>†</sup>	TSSM <sup>‡</sup>	WF <sup>*</sup>
155	F	F	F	F	Cl	Me	154-156	G		
156	Cl	H	H	Cl	Cl	Me	98-102	G	F	
157	H	H	H	Cl	Cl	Me	oil	B	F	G
158	H	Cl	H	Cl	Cl	Me	105-107	F	G	F
159	H	H	H	Cl	Me	Me	113-117	F		F
160	H	H	H	Cl	CF <sub>3</sub>	Me	oil	B	A	G

Table 4



compd no.	X1	X2	X3	X4	X5	R	mp	CA <sup>†</sup>	TSSM <sup>‡</sup>	WF <sup>*</sup>
161	Cl	H	H	H	Cl	Me	176-177	F		
162	Cl	H	H	Cl	Cl	Me	oil	A	G	
163	Cl	Cl	H	CF <sub>3</sub>	Cl	Me	124-126	G	G	F

CA<sup>†</sup> refers to activity at 50 ppm against cotton aphid,

5 TSSM<sup>‡</sup> refers to activity at 100 ppm against two-spotted spider mite, and

In each case the rating scale is as follows

% Control	Rating
91-100	A
81-90	B
71-80	C
61-70	D
51-60	E
less than 51	F
inactive	G

#### Insecticide and Miticide Utility

The compounds of the formulae (1) are suitable for  
 10 controlling pests on animals and plants. Such pests  
 belong mainly to the arthropod family, such as,  
 especially, insects of the orders Lepidoptera,  
 Coleoptera, Homoptera, Heteroptera, Diptera,  
 Thysanoptera, Orthoptera, Anoplura, Siphonaptera,  
 15 Mallophaga, Thysanura, Isoptera, Psocoptera or

Hymenoptera, and arachnids of the order Acarina, such as, for example, mites, aphids, and ticks.

Therefore, the present invention also is directed to a method for inhibiting an insect, mite, or aphid which  
5 comprises applying to a locus of the insect or mite an insect- or mite-inhibiting amount of a compound of formula (1).

The compounds are useful for reducing populations of insects and mites and are useful in a method of  
10 inhibiting an insect or mite population which comprises applying to a locus of the insect or mite an effective insect- or mite-inactivating amount of a compound of formula (1). The "locus" of insects or mites is a term used herein to refer to the environment in which the  
15 insects or mites live or where their eggs are present, including the air surrounding them, the food they eat, or objects which they contact. For example, plant-ingesting insects or mites can be controlled by applying the active compound to plant parts that the insects or mites eat,  
20 particularly the foliage. It is contemplated that the compounds might also be useful to protect textiles, paper, stored grain, or seeds by applying an active compound to such substance. The term "inhibiting an insect or mite" refers to a decrease in the numbers of  
25 living insects or mites, or a decrease in the number of viable insect or mite eggs. The extent of reduction accomplished by a compound depends, of course, upon the application rate of the compound, the particular compound used, and the target insect or mite species. At least an  
30 inactivating amount should be used. The terms "insect-inactivating amount" and "mite-inactivating amount" are used to describe the amount, which is sufficient to cause a measurable reduction in the treated insect or mite, population. Generally an amount in the range from about  
35 1 to about 1000 ppm active compound is used.

In a preferred embodiment, the present invention is directed to a method for inhibiting a mite or aphid which comprises applying to a plant an effective mite- or aphid- inactivating amount of a compound of formula (1).

5 Insecticidal test for cotton aphid (*Aphis gossypii*):

To prepare spray solutions, 1 mg of each test compound was dissolved into 1 mL of a 90:10 acetone:ethanol solvent. This 1 mL of chemical solution was added to 19 mL of water containing 0.05% Tween 20  
10 surfactant to produce a 50 ppm spray solution.

Squash cotyledons were infested with cotton aphid (all life stages) 16-20 hours prior to application of spray solution. The solution was sprayed on both sides of each infested squash cotyledon (0.5 mL X 2 each side)  
15 with a sweeping action until runoff. The plants were allowed to air dry and held for 3 days in a controlled room at 26° C and 40 % relative humidity after which time the test was graded. Grading was by actual count using a dissecting microscope and comparison of test counts to  
20 the untreated check. Results are given in Tables 1-3 as percent control based on population reduction versus the untreated.

Insecticidal test for two-spotted spider mite  
(*Tetranychus urticae*)

25 Ovicide Method:

Ten adult female two-spotted spider mites were placed on eight 2.2 cm leaf discs of cotton leaf, allowed to oviposit over 24 hours, and thereafter removed. The leaf discs were sprayed with 100 ppm test solutions using a  
30 hand syringe, then allowed to dry with sixteen discs left untreated as a negative control. Discs were placed on an agar substrate and held at 24 °C and 90% relative humidity for 6 days. Percent control based on the number of

hatched larvae on treated discs and the number on untreated discs is reported in Tables 1-2.

Evaluation of Tests Compounds on Sweetpotato Whitefly  
(*Bemisia tabacia*) Under Laboratory Conditions

- 5        Four mg of each test compound was dissolved by  
adding 4 ml of a 90:10 acetone:ethanol solvent mixture to  
the vial containing the sample compound. This solution  
was added to 16 ml of water containing 0.05% Tween 20  
surfactant to produce  
10    20 ml of an 200 ppm spray solution.

- Five-week-old cotton plants reared in a greenhouse  
were stripped of all foliage except for the two uppermost  
true leaves that were greater than 5 cm in diameter.  
These plants were then placed into a laboratory colony of  
15    whiteflies for two days for oviposition by the colony  
females. All whiteflies were then removed from the test  
plants with pressurized air. The spray solution was then  
applied to the test plants with a hand-held syringe  
fitted with hollow cone nozzle. One mL spray solution  
20    was applied to each leaf top and bottom for a total of 4  
mL per plant. Four replications of each test compound  
utilized a total of 16 mL spray solution. Plants were  
air dried and then placed in a holding chamber (28° C and  
60% RH) for 13 days. Compound efficacy was evaluated by  
25    counting, under an illuminated magnifying glass, the  
number of large nymphs (3rd-4th instar) per leaf.

Percent control based on reduction of large nymphs of a  
test compound compared to solution-only (no test  
compound) sprayed plants is reported in Tables 1-3.

- 30        Compounds of the invention have demonstrated  
unexpectedly good activity against citrus red mite, and  
have also demonstrated unique female sterilization

activity against mites, when tested in the following methods:

**Citrus Red Mite Ovicide:**

Ten adult female citrus red mites *Panonychus citri* were placed on six 2cm leaf discs of orange leaf maintained on an agar substrate. They were allowed to oviposit over 24 hours and then removed by aspiration. The leaf discs were sprayed with test solutions using a hand syringe using a TN-3 nozzle just to wetting, then allowed to dry. Twelve discs were treated with water as a negative control. Discs were maintained on an agar substrate and held at 27 degrees C and 90% relative humidity for 6 days. Ovicidal activity was calculated by comparing the number of hatched larvae on treated discs with the number on water only treated discs.

**Two-spotted spider mite female Sterilization:**

Adult female two-spotted spider mites *Tetranychus urticae* were sprayed to runoff using the appropriate test solution and allowed to dry. Ten treated females were placed on each of twenty five untreated 2 cm leaf discs of kidney bean. These mites were allowed to oviposit for the selected time interval and then were transferred to new untreated leaf discs. This transfer usually occurred at 24, 48, 72, and 144 hours. Twenty five discs infested with untreated female mites was maintained as a negative control. Discs were held at 27 degrees C and 90% relative humidity for 6 days. Residual tests were assayed over time by infesting the treated plants with female mites over several time intervals. Female mites were exposed to the treated plants for 16 hours and then transferred to untreated discs as above. Ovicidal activity was calculated by comparing the number of hatched larvae from eggs laid by treated females versus untreated females.

Compounds of the invention have shown activity against Lygus, milkweed bug, plant hoppers, and tobacco bud worm.

In addition to being effective against mites, aphids, and insects when applied to foliage, compounds of formula (1) have systemic activity. Accordingly, another aspect of the invention is a method of protecting a plant from insects which comprises treating plant seed prior to planting it, treating soil where plant seed is to be planted, or treating soil at the roots of a plant after it is planted, with an effective amount of a compound of formula (1).

#### Compositions

The compounds of this invention are applied in the form of compositions which are important embodiments of the invention, and which comprise a compound of this invention and a phytologically-acceptable inert carrier. The compositions are either concentrated formulations which are dispersed in water for application, or are dust or granular formulations which are applied without further treatment. The compositions are prepared according to procedures and formulae which are conventional in the agricultural chemical art, but which are novel and important because of the presence therein of the compounds of this invention. Some description of the formulation of the compositions will be given, however, to assure that agricultural chemists can readily prepare any desired composition.

The dispersions in which the compounds are applied are most often aqueous suspensions or emulsions prepared from concentrated formulations of the compounds. Such water-soluble, water-suspendable or emulsifiable formulations are either solids, usually known as wettable powders, or liquids usually known as emulsifiable concentrates or aqueous suspensions. Wettable powders,

which may be compacted to form water dispersible granules, comprise an intimate mixture of the active compound, an inert carrier, and surfactants. The concentration of the active compound is usually from about 10% to about 90% by weight. The inert carrier is usually chosen from among the attapulgite clays, the montmorillonite clays, the diatomaceous earths, or the purified silicates. Effective surfactants, comprising from about 0.5% to about 10% of the wettable powder, are found among the sulfonated lignins, the condensed naphthalenesulfonates, the naphthalenesulfonates, the alkylbenzenesulfonates, the alkyl sulfates, and nonionic surfactants such as ethylene oxide adducts of alkyl phenols.

Emulsifiable concentrates of the compounds comprise a convenient concentration of a compound, such as from about 50 to about 500 grams per liter of liquid, equivalent to about 10% to about 50%, dissolved in an inert carrier which is either a water miscible solvent or a mixture of water-immiscible organic solvent and emulsifiers. Useful organic solvents include aromatics, especially the xylenes, and the petroleum fractions, especially the high-boiling naphthalenic and olefinic portions of petroleum such as heavy aromatic naphtha. Other organic solvents may also be used, such as the terpenic solvents including rosin derivatives, aliphatic ketones such as cyclohexanone, and complex alcohols such as 2-ethoxyethanol. Suitable emulsifiers for emulsifiable concentrates are chosen from conventional nonionic surfactants, such as those discussed above.

Aqueous suspensions comprise suspensions of water-insoluble compounds of this invention, dispersed in an aqueous vehicle at a concentration in the range from about 5% to about 50% by weight. Suspensions are prepared by finely grinding the compound, and vigorously

mixing it into a vehicle comprised of water and surfactants chosen from the same types discussed above. Inert ingredients, such as inorganic salts and synthetic or natural gums, may also be added, to increase the density and viscosity of the aqueous vehicle. It is often most effective to grind and mix the compound at the same time by preparing the aqueous mixture, and homogenizing it in an implement such as a sand mill, ball mill, or piston-type homogenizer.

The compounds may also be applied as granular compositions, which are particularly useful for applications to the soil. Granular compositions usually contain from about 0.5% to about 10% by weight of the compound, dispersed in an inert carrier which consists entirely or in large part of clay or a similar inexpensive substance. Such compositions are usually prepared by dissolving the compound in a suitable solvent and applying it to a granular carrier which has been pre-formed to the appropriate particle size, in the range of from about 0.5 to 3 mm. Such compositions may also be formulated by making a dough or paste of the carrier and compound and crushing and drying to obtain the desired granular particle size.

Dusts containing the compounds are prepared simply by intimately mixing the compound in powdered form with a suitable dusty agricultural carrier, such as kaolin clay, ground volcanic rock, and the like. Dusts can suitably contain from about 1% to about 10% of the compound.

It is equally practical, when desirable for any reason, to apply the compound in the form of a solution in an appropriate organic solvent, usually a bland petroleum oil, such as the spray oils, which are widely used in agricultural chemistry.

Insecticides and acaricides are generally applied in the form of a dispersion of the active ingredient in a

liquid carrier. It is conventional to refer to application rates in terms of the concentration of active ingredient in the carrier. The most widely used carrier is water.

5       The compounds of the invention can also be applied in the form of an aerosol composition. In such compositions the active compound is dissolved or dispersed in an inert carrier, which is a pressure-generating propellant mixture. The aerosol composition  
10 is packaged in a container from which the mixture is dispensed through an atomizing valve. Propellant mixtures comprise either low-boiling halocarbons, which may be mixed with organic solvents, or aqueous suspensions pressurized with inert gases or gaseous  
15 hydrocarbons.

      The actual amount of compound to be applied to loci of insects, mites, and aphids is not critical and can readily be determined by those skilled in the art in view of the examples above. In general, concentrations of  
20 from 10 ppm to 5000 ppm of compound are expected to provide good control. With many of the compounds, concentrations of from 100 to 1500 ppm will suffice. For field crops, such as soybeans and cotton, a suitable application rate for the compounds is about 0.5 to 1.5  
25 lb/A, typically applied in 5-20 gal/A of spray formulation containing 1200 to 3600 ppm of compound. For citrus crops, a suitable application rate is from about 100 to 1500 gal/A spray formulation, which is a rate of 100 to 1000 ppm.

30       The locus to which a compound is applied can be any locus inhabited by an insect or arachnid, for example, vegetable crops, fruit and nut trees, grape vines, and ornamental plants. Inasmuch as many mite species are specific to a particular host, the foregoing list of mite  
35 species provides exemplification of the wide range of

settings in which the present compounds can be used.

Because of the unique ability of mite eggs to resist toxicant action, repeated applications may be desirable to control newly emerged larvae, as is true of other known acaricides.

The following formulations of compounds of the invention are typical of compositions useful in the practice of the present invention.

A. 0.75 Emulsifiable Concentrate

Compound of formula (1)	9.38%
"TOXIMUL D" (nonionic/anionic surfactant blend)	2.50%
"TOXIMUL H" (nonionic/anionic surfactant blend)	2.50%
"EXXON 200" (naphthalenic solvent)	85.62%

10

B. 1.5 Emulsifiable Concentrate

Compound of formula (1)	18.50%
"TOXIMUL D"	2.50%
"TOXIMUL H"	2.50%
"EXXON 200"	76.50%

C. 1.0 Emulsifiable Concentrate

Compound of formula (1)	12.5%
N-methylpyrrolidone	25.00%
"TOXIMUL D"	2.50%
"TOXIMUL H"	2.50%
"EXXON 200"	57.50%

D. 1.0 Aqueous Suspension

Compound of formula (1)	12.00%
"PLURONIC P-103" (block copolymer of propylene oxide and ethylene oxide, surfactant)	1.50%
"PROXEL GXL" (biocide/preservative)	.05%
"AF-100" (silicon based antifoam agent)	.20%
"REAX 88B" (lignosulfonate dispersing agent)	1.00%
propylene glycol	10.00%
veegum	.75%
xanthan	.25%

water	74.25%
-------	--------

E. 1.0 Aqueous Suspension

Compound of formula (1)	12.50%
"MAKON 10" (10 moles ethyleneoxide nonylphenol surfactant)	1.00%
"ZEOSYL 200" (silica)	1.00%
"AF-100"	0.20%
"AGRIWET FR" (surfactant)	3.00%
2% xanthan hydrate	10.00%
water	72.30%

F. 1.0 Aqueous Suspension

Compound of formula (1)	12.50%
"MAKON 10"	1.50%
"ZEOSYL 200" (silica)	1.00%
"AF-100"	0.20%
"POLYFON H" (lignosulfonate dispersing agent)	0.20%
2% xanthan hydrate	10.00%
water	74.60%

G. Wettable Powder

Compound of formula (1)	25.80%
"POLYFON H"	3.50%
"SELLOGEN HR"	5.00%
"STEPANOL ME DRY"	1.00%
gum arabic	0.50%
"HISIL 233"	2.50%
Barden clay	61.70%

H. 1.0 Aqueous Suspension

Compound of formula (1)	12.40%
"TERGITOL 158-7"	5.00%
" ZEOSYL 200 "	1.0%
"AF-1G0"	0.20%
"POLYFON H"	0.50%
2% xanthan solution	10.00%
tap water	70.90%

I. 1.0 Emulsifiable Concentrate

Compound of formula (1)	12.40%
"TOXIMUL D"	2.50%
"TOXIMUL H"	2.50%
"EXXON 200"	82.60%

J. Wettable Powder

Compound of formula (1)	25.80%
"SELLOGEN HR"	5.00%
"POLYFON H"	4.00%
"STEPANOL ME DRY"	2.00%
"HISIL 233"	3.00%
Barden clay	60.20%

K. 0.5 Emulsifiable Concentrate

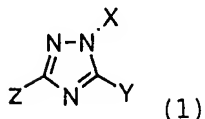
Compound of formula (1)	6.19%
"TOXIMUL H"	3.60%
"TOXIMUL D"	0.40%
"EXXON 200"	89.81%

L. Emulsifiable Concentrate

Compound of formula (1)	5 to 48%
surfactant or surfactant blend	2 to 20%
Aromatic Solvent or Mixture	55 to 75%

Claims

1. A compound of the formula (1).

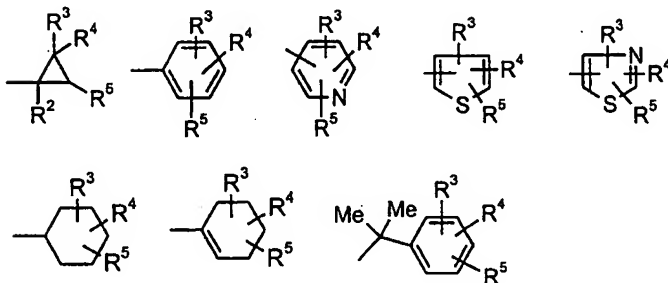


wherein

- 5 Z is pyridyl, optionally substituted with up to four groups independently selected from the group consisting of Cl, F, methyl, halomethyl, methoxy, halomethoxy, and methylthio;

- one of X and Y is H, lower alkyl, haloalkyl, lower alkenyl, lower alkynyl, alkoxyalkyl, phenyl, or substituted phenyl;

the other of X and Y is a group selected from

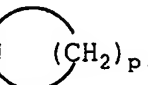
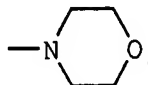







wherein


- 15 R<sup>2</sup> is halo, lower alkyl, haloalkyl, lower alkenyl, lower alkynyl, or alkoxyalkyl;

- R<sup>3</sup> is selected from H, halo, lower alkyl, (C<sub>7</sub>-C<sub>21</sub>) straight chain alkyl, hydroxy, lower alkoxy, haloalkyl, haloalkoxy, alkoxyalkyl, alkoxyalkoxy, lower alkenyl, haloalkenyl, CN, NO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>, CON(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>, (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>) cycloalkyl, S(O)<sub>m</sub>R<sup>6</sup>, SCN, pyridyl, pyridyloxy, substituted pyridyl, substituted pyridyloxy, phenoxy, substituted phenoxy, isoxazolyl, substituted isoxazolyl, naphthyl, substituted

naphthyl, phenyl, substituted phenyl,  $-(CH_2)_nR^6$ ,  $-CH=CHR^6$ ,  
 $-C\equiv CR^6$ ,  $-CH_2OR^6$ ,  $-CH_2SR^6$ ,  $-CH_2NR^6R^6$ ,  $-OCH_2R^6$ ,  $-SCH_2R^6$ ,

$-NR^6CH_2R^6$ ,  $-NCH_3NH_2$ ,  $-N$    $(CH_2)_p$ ,  $-N$  ,  $-NR^6$    $R^6$ ,

$-NR^6$    $OR^6$ ,  $-NR^6$    $N(R^6)$ ,  $-N(OR^6)$    $R^6$ ,  $-C(=O)H$ ,  $-O$    $R^6$ , or.

5  $-S$    $R^6$ ;

$R^4$  and  $R^5$  are independently H, halo, lower alkyl,  
 lower alkoxy, haloalkyl, haloalkoxy, CN,  $NO_2$ ,  $CO_2R^6$ ,  
 $CON(R^6)_2$ , or  $S(O)_m$  alkyl, or

$R^4$  and  $R^5$  form a 5 or 6 member saturated or  
 10 unsaturated carbocyclic ring which may be substituted by  
 1 or 2 halo, lower alkyl, lower alkoxy or haloalkyl  
 groups;

$R^6$  is H, lower alkyl, haloalkyl, lower alkenyl,  
 lower alkynyl, phenyl, or substituted phenyl;

15  $m$  is 0, 1, or 2; and

$n$  is 1 or 2;

$p$  is an integer from 2 to 6;

or a pharmaceutically acceptable acid addition salt or N-  
 oxide thereof.

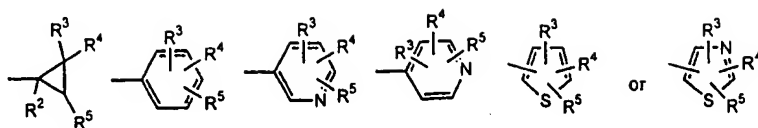
20

2. A compound of claim 1

wherein

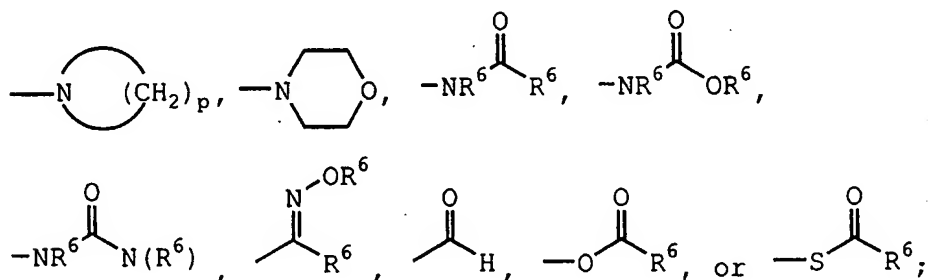
$X$  is lower alkyl, haloalkyl, lower alkenyl, lower  
 alkynyl, or alkoxyalkyl;

25  $Y$  is a group selected from



wherein

$R^3$  is selected from H, halo, lower alkyl, ( $C_7-C_{21}$ ) straight chain alkyl, hydroxy, lower alkoxy, haloalkyl, haloalkoxy, alkoxyalkyl, alkoxyalkoxy, lower alkenyl, haloalkenyl, CN,  $NO_2$ ,  $CO_2R^6$ ,  $CON(R^6)_2$ , ( $C_3-C_6$ ) cycloalkyl,  $S(O)_mR^6$ , SCN, pyridyl, substituted pyridyl, isoxazolyl, substituted isoxazolyl, naphthyl, substituted naphthyl, phenyl, substituted phenyl,  $-(CH_2)_nR^6$ ,  $-CH=CHR^6$ ,  $-C\equiv CR^6$ ,  $-CH_2OR^6$ ,  $-CH_2SR^6$ ,  $-CH_2NR^6R^6$ ,  $-OCH_2R^6$ ,  $-SCH_2R^6$ ,  $-NR^6CH_2R^6$ ,



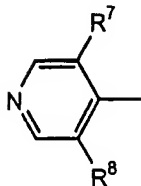
and

$R^4$  and  $R^5$  are independently H, halo, lower alkyl, lower alkoxy, haloalkyl, haloalkoxy, CN,  $CO_2R^6$ ,  $CON(R^6)_2$ , or  $S(O)_m$  alkyl, or

$R^4$  and  $R^5$  form a 5 or 6 member saturated or unsaturated carbocyclic ring which may be substituted by 1 or 2 halo, lower alkyl, lower alkoxy or haloalkyl groups.

3. A compound of claim 1 wherein Z is a 4-pyridyl group optionally substituted with up to four groups independently selected from Cl, F, methyl, halomethyl, methoxy, and halomethoxy.

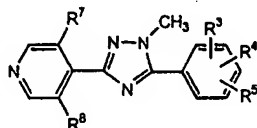
4. A compound of claim 2 wherein Z is a 4-pyridyl group of the formula



wherein R<sup>7</sup> and R<sup>8</sup> are independently H, Cl, F, methyl,  
5 halomethyl, methoxy, or halomethoxy.

5. A compound of claim 4 wherein R<sup>7</sup> and R<sup>8</sup> are independently F or Cl.

10 6. A compound of claim 1 having the formula



wherein

R<sup>7</sup> and R<sup>8</sup> are independently F or Cl; and

15 R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, and R<sup>5</sup> are independently H, Cl, Br, methyl, halomethyl, methoxy, or halomethoxy.

7. The compound of claim 1 which is 3-(2,6-dichloro-4-pyridyl)-5-(4-chlorophenyl)-1-methyl[1,2,4]triazole.

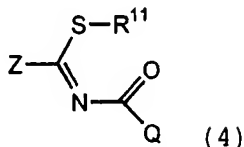
20 where R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, and R<sup>5</sup> are as defined in claim 1.

8. A composition for controlling insects or mites which comprises a compound of any one of claims 1 to 7 in combination with a phytologically-acceptable carrier.

25 9. A method of controlling insects or mites which

comprises applying to a locus where control is desired an insect- or mite-inactivating amount of a compound of any one of claims 1 to 7.

5 10. A compound of the formula

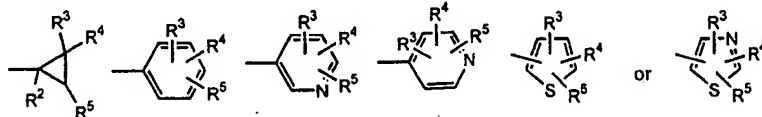


wherein

Z is 2-pyridyl, 3-pyridyl, or 4-pyridyl, optionally substituted with up to four groups independently selected from the group consisting of Cl, F, methyl, halomethyl, methoxy, and halomethoxy;

R<sup>11</sup> is lower alkyl; and

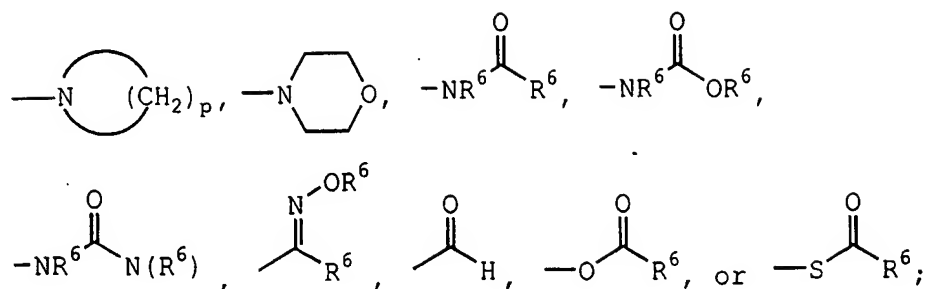
Q is a group selected from



15 wherein

R<sup>2</sup> is lower alkyl, haloalkyl, lower alkenyl, lower alkynyl, or alkoxyalkyl;

R<sup>3</sup> is selected from H, halo, lower alkyl, (C<sub>7</sub>-C<sub>21</sub>) straight chain alkyl, hydroxy, lower alkoxy, haloalkyl, haloalkoxy, alkoxyalkyl, alkoxyalkoxy, lower alkenyl, haloalkenyl, CN, NO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>, CON(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>, (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>) cycloalkyl, S(O)<sub>m</sub>R<sup>6</sup>, SCN, pyridyl, substituted pyridyl, isoxazolyl, substituted isoxazolyl, naphthyl, substituted naphthyl, phenyl, substituted phenyl, -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>R<sup>6</sup>, -CH=CHR<sup>6</sup>, -C≡CR<sup>6</sup>, -CH<sub>2</sub>OR<sup>6</sup>, -CH<sub>2</sub>SR<sup>6</sup>, -CH<sub>2</sub>NR<sup>6</sup>R<sup>6</sup>, -OCH<sub>2</sub>R<sup>6</sup>, -SCH<sub>2</sub>R<sup>6</sup>, -NR<sup>6</sup>CH<sub>2</sub>R<sup>6</sup>,



$R^4$  and  $R^5$  are independently H, halo, lower alkyl, lower alkoxy, haloalkyl, haloalkoxy, CN,  $\text{CO}_2\text{R}^6$ ,  $\text{CON(R}^6\text{)}_2$ ,  
 5 or  $\text{S(O)}_m$  alkyl, or

$R^4$  and  $R^5$  form a 5 or 6 member saturated or unsaturated carbocyclic ring which may be substituted by 1 or 2 halo, lower alkyl, lower alkoxy or haloalkyl groups;

10  $R^6$  is H, lower alkyl, haloalkyl, lower alkenyl, lower alkynyl, phenyl, or substituted phenyl;

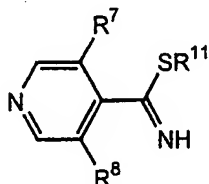
$m$  is 0, 1, or 2; and

$n$  is 1 or 2;

$p$  is an integer from 2 to 6.

15

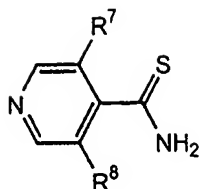
11. A compound of the formula



wherein  $R^7$  and  $R^8$  are both F or both Cl and  $R^{11}$  is lower alkyl, or an acid-addition salt thereof.

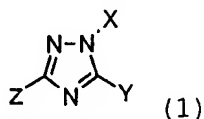
20

12. A compound of the formula



wherein  $R^7$  and  $R^8$  are both F or both Cl.

13. A process for preparing compound of the formula (1)

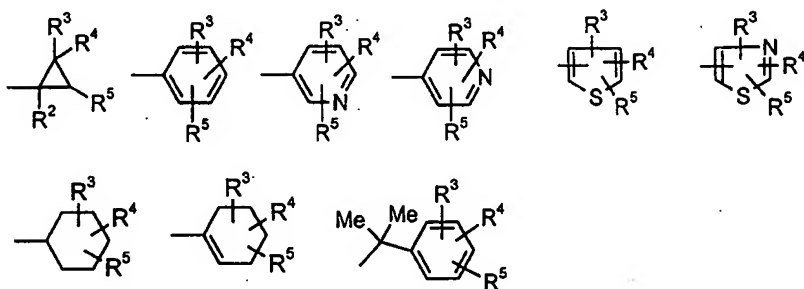


wherein

Z is pyridyl, optionally substituted with up to four groups independently selected from the group consisting of Cl, F, methyl, halomethyl, methoxy, and halomethoxy;

X is H, lower alkyl, haloalkyl, lower alkenyl, lower alkynyl, alkoxyalkyl, phenyl, or substituted phenyl;

Y is a group selected from

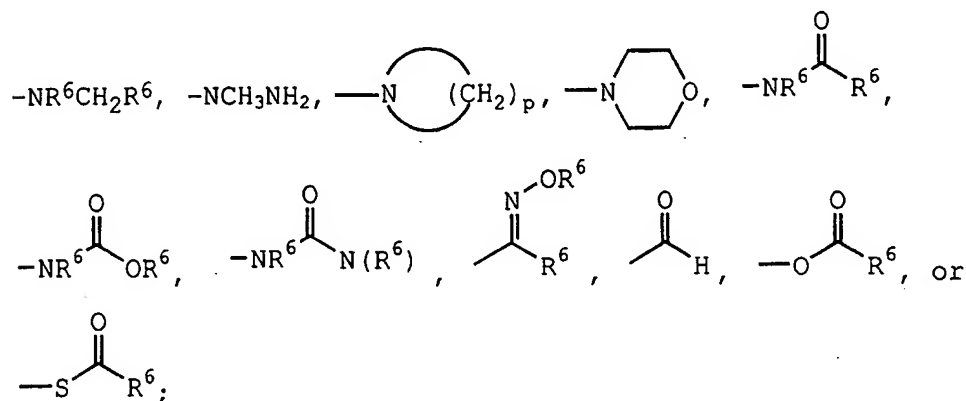


wherein

$R^2$  is lower alkyl, haloalkyl, lower alkenyl, lower alkynyl, or alkoxyalkyl;

$R^3$  is selected from H, halo, lower alkyl,  $(C_7-C_{21})$  straight chain alkyl, hydroxy, lower alkoxy, haloalkyl, haloalkoxy, alkoxyalkyl, alkoxyalkoxy, lower alkenyl, haloalkenyl, CN,  $NO_2$ ,  $CO_2R^6$ ,  $CON(R^6)_2$ ,  $(C_3-C_6)$  cycloalkyl,

S(O)<sub>m</sub>R<sup>6</sup>, SCN, pyridyl, pyridyloxy, substituted pyridyl,  
 substituted pyridyloxy, phenoxy, substituted phenoxy,  
 isoxazolyl, substituted isoxazolyl, naphthyl, substituted  
 naphthyl, phenyl, substituted phenyl, -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>R<sup>6</sup>, -CH=CHR<sup>6</sup>,  
 5 -C≡CR<sup>6</sup>, -CH<sub>2</sub>OR<sup>6</sup>, -CH<sub>2</sub>SR<sup>6</sup>, -CH<sub>2</sub>NR<sup>6</sup>R<sup>6</sup>, -OCH<sub>2</sub>R<sup>6</sup>, -SCH<sub>2</sub>R<sup>6</sup>,



R<sup>4</sup> and R<sup>5</sup> are independently H, halo, lower alkyl,  
 10 lower alkoxy, haloalkyl, haloalkoxy, CN, NO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>,  
 CON(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>, or S(O)<sub>m</sub> alkyl, or

R<sup>4</sup> and R<sup>5</sup> form a 5 or 6 member saturated or  
 unsaturated carbocyclic ring which may be substituted by  
 1 or 2 halo, lower alkyl, lower alkoxy or haloalkyl  
 15 groups;

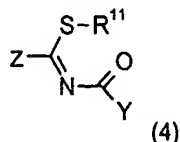
R<sup>6</sup> is H, lower alkyl, haloalkyl, lower alkenyl,  
 lower alkynyl, phenyl, or substituted phenyl;

m is 0, 1, or 2; and

n is 1 or 2;

20 p is an integer from 2 to 6;

which comprises reacting a compound of formula (4)



where R<sup>11</sup> is lower alkyl and Z and Y are as defined above,  
 with methylhydrazine.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**